

ISSN 2518-7198 (Print)
ISSN 2663-5089 (Online)



№ 1(93)/2019

ФИЗИКА сериясы

Серия ФИЗИКА

PHYSICS Series

ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ISSN 2518-7198 (Print)
ISSN 2663-5089 (Online)
Индексі 74616
Индекс 74616

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

BULLETIN
OF THE KARAGANDA
UNIVERSITY

ФИЗИКА сериясы

Серия ФИЗИКА

PHYSICS Series

№ 1(93)/2019

Қаңтар–ақпан–наурыз
30 наурыз 2019 ж.

Январь–февраль–март
30 марта 2019 г.

January–February–March
March, 30, 2019

1996 жылдан бастап шығады
Издается с 1996 года
Founded in 1996

Жылына 4 рет шығады
Выходит 4 раза в год
Published 4 times a year

Қарағанды, 2019
Караганда, 2019
Karaganda, 2019

Бас редакторы

химия ғыл. д-ры, профессор, ҚР ҰҒА корр.-мүшесі

А.Т. Едрисов

Бас редактордың орынбасары

Х.Б. Омаров, техн. ғыл. д-ры, профессор,
ҚР ҰҒА корр.-мүшесі

Жауапты хатшы

Г.Ю. Аманбаева, филол. ғыл. д-ры, профессор

Редакция алқасы

Б.Р. Нүсіпбеков,

Т.Ә. Көкетайтегі,

Н.Х. Ибраев,

А.О. Сәулебеков,

Қ.М. Арынғазин,

И.В. Брейдо,

И.П. Курытник,

М. Стоев,

М.М. Кидибаев,

З.Ж. Жаңабаев,

Г.В. Климушева,

С.Е. Көмеков,

В.М. Лисицын,

И.Н. Огородников,

О.П. Пчеляков,

А.Т. Акылбеков,

А.Ж. Тұрмұхамбетов,

К.Ш. Шүңкеев,

В.Ю. Кучерук,

Л.В. Чиркова,

ғылыми редактор техн. ғыл. канд. (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

пед. ғыл. д-ры (Қазақстан);

техн. ғыл. д-ры (Қазақстан);

техн. ғыл. д-ры (Польша);

PhD д-ры (Болгария);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қырғызстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Украина);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Ресей);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

физ.-мат. ғыл. д-ры (Қазақстан);

техн. ғыл. д-ры (Украина);

жауапты хатшы техн. ғыл. канд. (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 100024, Қазақстан, Қарағанды қ., Университет к-сі, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (ішкі 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редакторы

Ж.Т. Нурмуханова, И.Н. Муртазина

Компьютерде беттеген

Қ.Г. Қалел

Қарағанды университетінің хабаршысы. «Физика» сериясы.

ISSN 2518-7198 (Print). ISSN 2663-5089 (Online).

Меншік иесі: «Академик Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті» РММ.

Қазақстан Республикасының Мәдениет және ақпарат министрлігімен тіркелген. 23.10.2012 ж. № 13111–Ж тіркеу куәлігі.

Басуға 29.06.2019 ж. қол қойылды. Пішімі 60×84 1/8. Қағазы офсеттік. Көлемі 13,0 б.т. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша. Тапсырыс № 39.

Е.А. Бөкетов атындағы ҚарМУ баспасының баспаханасында басылып шықты.

100012, Қазақстан, Қарағанды қ., Гоголь к-сі, 38. Тел. 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Главный редактор

д-р хим. наук, профессор, чл.-корр. НАН РК

А.Т. Едрисов

Зам. главного редактора

Х.Б. Омаров, д-р техн. наук, профессор,
чл.-корр. НАН РК

Ответственный секретарь

Г.Ю. Аманбаева, д-р филол. наук, профессор

Редакционная коллегия

Б.Р. Нусупбеков,	научный редактор канд. техн. наук (Казахстан);
Т.А. Кокетагтеги,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
Н.К. Ибраев,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
А.О. Саулебеков,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
К.М. Арынгазин,	д-р пед. наук (Казахстан);
И.В. Брейдо,	д-р техн. наук (Казахстан);
И.П. Курытник,	д-р техн. наук (Польша);
М. Стоев,	д-р PhD (Болгария);
М.М. Кидибаев,	д-р физ.-мат. наук (Кыргызстан);
З.Ж. Жанабаев,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
Г.В. Климушева,	д-р физ.-мат. наук (Украина);
С.Е. Кумеков,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
В.М. Лисицын,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
И.Н. Огородников,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
О.П. Пчеляков,	д-р физ.-мат. наук (Россия);
А.Т. Акылбеков,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
А.Ж. Турмухамбетов,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
К.Ш. Шункеев,	д-р физ.-мат. наук (Казахстан);
В.Ю. Кучерук,	д-р техн. наук (Украина);
Л.В. Чиркова,	ответственный секретарь канд. техн. наук (Казахстан)

Адрес редакции: 100024, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: vestnik.ksu.kz

Редакторы

Ж.Т. Нурмуханова, И.Н. Муртазина

Компьютерная верстка

К.Г. Калел

Вестник Карагандинского университета. Серия «Физика».

ISSN 2518-7198 (Print). ISSN 2663-5089 (Online).

Собственник: РГП «Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова».

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан. Регистрационное свидетельство № 13111–Ж от 23.10.2012 г.

Подписано в печать 29.06.2019 г. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Объем 13,0 п.л. Тираж 300 экз. Цена договорная. Заказ № 39.

Отпечатано в типографии издательства КарГУ им. Е.А. Букетова.

100012, Казахстан, г. Караганда, ул. Гоголя, 38, тел.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

Main Editor

Doctor of Chemical sciences, Professor, Corresponding member of NAS RK

A.T. Yedrissov

Deputy main Editor

Kh.B. Omarov, Doctor of techn. sciences, Professor,
Corresponding member of NAS RK

Responsible secretary

G.Yu. Amanbayeva, Doctor of phylol. sciences, Professor

Editorial board

B.R. Nusupbekov ,	Science editor Cand. of techn. sciences (Kazakhstan);
T.A. Kuketaev ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
N.Kh. Ibrayev ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
A.O. Saulebekov ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
K.M. Aryngasin ,	Doctor of ped. sciences (Kazakhstan);
I.V. Breido ,	Doctor of techn. sciences (Kazakhstan);
I.P. Kurytnik ,	Doctor of techn. sciences (Poland);
M. Stoev ,	PhD (Bulgaria);
M.M. Kidibaev ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kyrgyzstan);
Z.Zh. Zhanabaev ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
G.V. Klimusheva ,	Doctor of phys.-math. sciences (Ukraine);
S.E. Kumekov ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
V.M. Lisitsyn ,	Doctor of phys.-math. sciences (Russia);
I.N. Ogorodnikov ,	Doctor of phys.-math. sciences (Russia);
O.P. Pchelyakov ,	Doctor of phys.-math. sciences (Russia);
A.T. Akylbekov ,	Doctor of phys.-math. Sciences (Kazakhstan);
A.Zh. Turmuhambetov ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
K.Sh. Shunkeyev ,	Doctor of phys.-math. sciences (Kazakhstan);
V.Yu. Kucheruk ,	Doctor of techn. sciences (Ukraine);
L.V. Chirkova ,	Secretary Cand. of techn. sciences (Kazakhstan)

Postal address: 28, University Str., 100024, Karaganda, Kazakhstan

Tel.: (7212) 77-03-69 (add. 1026); fax: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Web-site: vestnik.ksu.kz

Editors

Zh.T.Nurmukhanova, I.N. Murtazina

Computer layout

K.G.Kalel

Bulletin of the Karaganda University. «Physics» series.

ISSN 2518-7198 (Print). ISSN 2663-5089 (Online).

Proprietary: RSE «Academician Ye.A. Buketov Karaganda State University».

Registered by the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan. Registration certificate No. 13111–Zh from 23.10.2012.

Signed in print 29.06.2019. Format 60×84 1/8. Offset paper. Volume 13,0 p.sh. Circulation 300 copies. Price upon request. Order № 39.

Printed in the Ye.A. Buketov Karaganda State University Publishing house.

100012, Kazakhstan, Karaganda, Gogol Str., 38, Tel.: (7212) 51-38-20. E-mail: izd_kargu@mail.ru

МАЗМҰНЫ

КОНДЕНСАЦИЯЛАНҒАН КҮЙ ФИЗИКАСЫ

<i>Гученко С.А., Коваль Н.Н., Юров В.М., Крысина О.В., Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н.</i> Ti-Cu көпқабатты плазмалық қаптамалардың құрылымы мен қасиеттері	8
<i>Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Зейниденов А.К., Ахатова Ж.Ж.</i> Мыс фталоцианині қабыршағының фотоэлектрлік қасиеттеріне сыртқы магнит өрісінің әсерін зерттеу	18
<i>Зейниденов А.К., Аймуханов А.К., Мухаметкали Т.М., Иимуратова М.Ю., Тлеукенова С.У.</i> Лазер сәулесімен сәулелендірілген бидай дәнінің спектрлік-люминесценттік қасиеттерін зерттеу .	26
<i>Карицкая С.Г.</i> Антрахинон ертінділерінде кеңістік бойынша біртекті емес люминесценцияның пайда болуына және өзгерісіне жарық әсерінен туындайтын синглет оттегі мен оттегі кешендердің ықпалы	32
<i>Темирбаева Д.А., Нурмаханова А.К., Селиверстова Е.В., Ибраев Н.Х.</i> Жартылай өткізгішті полимерлер мен цианин бояғыштарының макромолекулаларының өзара әрекеттесуін зерттеу	44
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н.</i> Металдардың беткі қабатындағы құрылымдық фазалық өту	50

ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ

<i>Сатыбалдин А.Ж., Нүсіпбеков Б.Р., Айтпаева З.К., Фэньюнь Ма, Омаров Н.Н.</i> Мұнай құбырлары арқылы тасымалданатын мұнай өнімдерінің физика-химиялық қасиеттерін жақсартуға арналған үшэлектродты электрразрядты қондырғының әсері	61
<i>Хасенов А.К., Нүсіпбеков Б.Р., Карабекова Д.Ж., Стоев М., Булкаирова Г.А., Құлжанбеков А.Т.</i> Электр гидравликалық әдіспен жылу тарату құбырларын қатты қалдықтардан тазалау	67

ТЕХНИКАЛЫҚ ФИЗИКА

<i>Жаутиков Б.А., Риад Таха Аль-Касасбех, Айкеева А.А., Ержанов А.Р., Аяганов А.К.</i> Электрмагнитті көтерме қондырғысының барлық бағыттаушыларының ұзындығы бойынша скиптен қажетті саңылауды қамтамасыз ету үшін электрмагнитті ауыстырудың күшін анықтау	73
<i>Төлеуов Ф., Исатаев М.С., Сейдулла Ж.Қ., Досанова А., Төлен Ж.</i> Еркін турбулентті ағыншаны эксперименттік зерттеу	79

РАДИОФИЗИКА ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОНИКА

<i>Саулебеков А.О., Трубицын А.А., Камбарова Ж.Т.</i> Квадрупольді-цилиндрлік өрістің электронды-оптикалық сипаттамаларын есептеу	87
---	----

ФИЗИКАНЫ ОҚЫТУ ӘДІСТЕМЕСІ

<i>Разина О.В., Цыба П.Ю., Сагидуллаева Ж.М.</i> $f(R)$ -гравитациясының максвелдік мүшесі және g -эссенциялы үлгісінің дәрежелі шешімі	94
---	----

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР	103
----------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

<i>Гученко С.А., Коваль Н.Н., Юров В.М., Крысина О.В., Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н.</i> Структура и свойства многослойных плазменных покрытий Ti-Cu.....	8
<i>Завгородний А.В., Аймуханов А.К., Зейниденов А.К., Ахатова Ж.Ж.</i> Исследование влияния внешнего магнитного поля на фотоэлектрические свойства пленки фталоцианина меди	18
<i>Зейниденов А.К., Аймуханов А.К., Мухаметкали Т.М., Иимуратова М.Ю., Тлеукенова С.У.</i> Исследование спектрально-люминесцентных характеристик семян пшеницы после облучения лазерным излучением.....	26
<i>Карицкая С.Г.</i> Фотосенсибилизированный синглетный кислород и кислородные комплексы в возникновении и изменении пространственно-неоднородной люминесценции в растворах антрахинона	32
<i>Темирбаева Д.А., Нурмаханова А.К., Селиверстова Е.В., Ибраев Н.Х.</i> Исследование взаимодействия макромолекул полупроводниковых полимеров и цианинового красителя	44
<i>Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч., Завацкая О.Н.</i> Структурный фазовый переход в поверхностном слое металлов	50

ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

<i>Сатыбалдин А.Ж., Нусупбеков Б.Р., Айтпаева З.К., Фэнъюнь Ма, Омаров Н.Н.</i> Влияние трехэлектродно-разрядных установок на улучшение физико-химических свойств нефтепродуктов, транспортируемых по нефтепроводам.....	61
<i>Хасенов А.К., Нусупбеков Б.Р., Карабекова Д.Ж., Стоев М., Булкаирова Г.А., Кулжанбеков А.Т.</i> Очистка теплораспределительных труб электрогидравлическим способом от твердых отложений	67

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

<i>Жаутиков Б.А., Риад Таха Аль-Касасбех, Айкеева А.А., Ержанов А.Р., Аяганов А.К.</i> Определение силы отталкивания электромагнита для обеспечения необходимого зазора от скипа по всей длине направляющих электромагнитной подъемной установки	73
<i>Толеуов Г., Исатаев М.С., Сейдулла Ж.К., Досанова А., Толен Ж.</i> Экспериментальное исследование свободной турбулентной струи	79

РАДИОФИЗИКА И ЭЛЕКТРОНИКА

<i>Саулебеков А.О., Трубицын А.А., Камбарова Ж.Т.</i> Расчет электронно-оптических характеристик квадрупольно-цилиндрического поля.....	87
---	----

МЕТОДИКА ФИЗИКИ

<i>Разина О.В., Цыба П.Ю., Сагидуллаева Ж.М.</i> Степенное решение модели $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией.....	94
--	----

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....	103
--------------------------	-----

CONTENTS

PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

<i>Guchenko S.A., Koval N.N., Yurov V.M., Krysina O.V., Laurinas V.Ch., Zavatskaya O.N.</i> Structure and properties of multilayer plasma Ti-Cu coatings.....	8
<i>Zavgorodniy A.V., Aimukhanov A.K., Zeinidenov A.K., Akhatova Zh.Zh.</i> Study of the effect of an external magnetic field on the photoelectric properties of a copper phthalocyanine film.....	18
<i>Zeinidenov A.K., Aimuhanov A.K., Mukametkali T.M., Ishmuratova M.Yu., Tleukenova S.U.</i> Study of spectral and luminescent characteristics of wheat seeds after laser radiation.....	26
<i>Karitskaya S.G.</i> Photosensitized singlet oxygen and oxygen complexes in the occurrence and change of spatially inhomogeneous luminescence in solutions of anthraquinone	32
<i>Temirbayeva D.A., Nurmakhanova A.K., Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh.</i> Investigation of the interaction of macromolecules of semiconductor polymers and cyanine dye	44
<i>Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch., Zavatskaya O.N.</i> Structural phase transition in surface layer of metals	50

THERMOPHYSICS AND THEORETICAL THERMOENGINEERING

<i>Satybaldin A.Zh., Nussupbekov B.R., Aytpaeva Z.K., Fengyun Ma, Omarov N.N.</i> The effect of three-electrode installations on the improvement of the physicochemical properties of petroleum products transported via pipelines	61
<i>Khasenov A.K., Nussupbekov B.R., Karabekova D.Zh., Stoev M., Bulkairova G.A., Kulzhanbekov A.T.</i> Cleaning of heat distribution tubes by electrohydraulic method from solid waste	67

TECHNICAL PHYSICS

<i>Zhautikov B.A., Riad Taha Al-Kasasbeh, Aikeyeva A.A., Yerzhanov A.R., Ayaganov A.K.</i> Determination of the repulsive force of an electromagnet to provide the necessary clearance from the skip along the entire length of guides of electromagnetic lifting installation	73
<i>Toleuov G., Isataev M.S., Seidulla Zh.K., Dosanova A., Tolen Zh.</i> Experimental study of free turbulent jet	79

RADIOPHYSICS AND ELECTRONICS

<i>Saulebekov A.O., Trubitsyn A.A., Kambarova Zh.T.</i> Calculation of electron-optical characteristics of a quadrupole-cylindrical field	87
---	----

METHODOLOGY OF PHYSICS

<i>Razina O.V., Tsyba P.Yu., Sagidullayeva Zh.M.</i> Power solution of the $f(R)$ -gravity with Maxwell term and g -essence	94
---	----

INFORMATION ABOUT AUTHORS.....	103
--------------------------------	-----

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

DOI 10.31489/2019Ph1/8-17

UDC 532.6:546.22

S.A. Guchenko¹, N.N. Koval², V.M. Yurov¹,
O.V. Krysinina², V.Ch. Laurinas¹, O.N. Zavatskaya¹

¹*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan;*

²*Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia
(E-mail: exciton@list.ru)*

Structure and properties of multilayer plasma Ti-Cu coatings

In the article we used the cathodes Ti and Cu. The coatings were deposited on the steel samples by the ion-plasma method on the HNB-6.611 vacuum unit while simultaneously spraying the above cathodes. Multilayer coatings were created as follows: Ti was applied within 2 minutes, then Ti + Cu were applied within 2 minutes. Totally, 100 layers were applied in an atmosphere of argon and nitrogen. The Ti-Cu-N coatings synthesized by us possessed hardness with an average value of up to 32 GPa, an elastic modulus of 400–550 GPa, a degree of elastic recovery of 0.69, and a plasticity index of about 0.15, which in terms of parameters is one of the best examples among the well-known hardening coatings. The results of the tribological studies showed that the Ti-Cu-N coating deposited on the optimum mode of vacuum-arc evaporation of a composite Ti-Cu cathode with plasma assisting on a solid substrate has a low friction coefficient, the average value of which is $\mu = 0.31$. The results of X-ray fluorescence analysis confirm the presence of copper in the test coating. Therefore, it can be assumed that copper, without forming its own crystalline phase and not being in the crystal lattice of other phases, is located on the crystallite boundaries in the amorphous state. The time it takes for the copper atoms to form a closed shell around the growing TiN crystallite determines the growth time of the crystallite and, accordingly, its size. The results of studies of structural-phase, tribological and physico-mechanical characteristics at high temperatures confirmed that multi-layer Ti-Cu-N nitride coatings can be used as wear-resistant to protect products made of hard metal in the temperature range of 25–700 C. At temperatures above 700 C, the structure and properties of the protective layer undergo changes, the coating degrades and does not perform protective functions.

Keywords: multilayer coatings, hardness, plasticity, friction, wear resistance.

Introduction

According to the magazine International Manufacturing Technology (Canada), the capacity of the global market for services for applying high-strength wear-resistant coatings is \$1.2 billion, with an annual growth of 10–15 %, the capacity of the world market for equipment for applying such coatings is \$3.9 billion, with an annual growth of 11 %. In the segment of equipment for applying protective — decorative coatings on consumer goods, the size of the world market is \$100–200 million. In the field of strengthening coatings, the size of the world market is \$2–3 billion a year.

World leaders in the field of PVD coatings — HAUZER TECHNO COATING (Holland) and INFICON (association of companies BALZERS, LEYBOLD, PFIFFER and US INFICON). The cost of the equipment of such companies is \$1.2–1.45 million (German installation of the SS800 is \$1.2 million, Japanese UBMS-707 by KOBE STEEL Co. is \$1.45 million, and the Dutch HTC-1000 is \$1.2 million.), and corrosion-resistant coatings are formed by creating an undercoat by electroplating before applying the PVD

coating. The current share of these companies in the EC countries is 38 %. According to research by TRYKOR Inc. (USA), for a significant growth in the market for electro-plating substitutes, it is necessary to reduce the cost of PVD equipment by 2 times. The price of equipment for applying PVD protective — decorative coatings of the company «Elan-Praktik» (Russia) — \$0.6 million.

The cost of our software-controlled vacuum unit containing the original plasma generator for cleaning and nitriding parts; original magnetron sputtering system with copper targets; and two arc evaporators with titanium cathodes do not exceed \$0.14 million.

Along with the low cost of our installation, we can get cheap coatings due to simultaneous spraying of different cathodes and their multilayer alternation. This is the subject of this work.

Overview of Ti+Cu coatings

The use of the Cu element as an additive in TiN was considered in [1–8]. When used as an additive for Cu, Ag, Ni, etc. in the systems TiN, ZrN, CrN, AlN, etc., the following trend is observed (Fig. 1). An increase in the concentration of the dopant leads first to an increase in the hardness of the coating to a certain maximum (Fig. 1, b), after which an increase in the content of the additional element leads to a gradual decrease in hardness (Fig. 1, a).

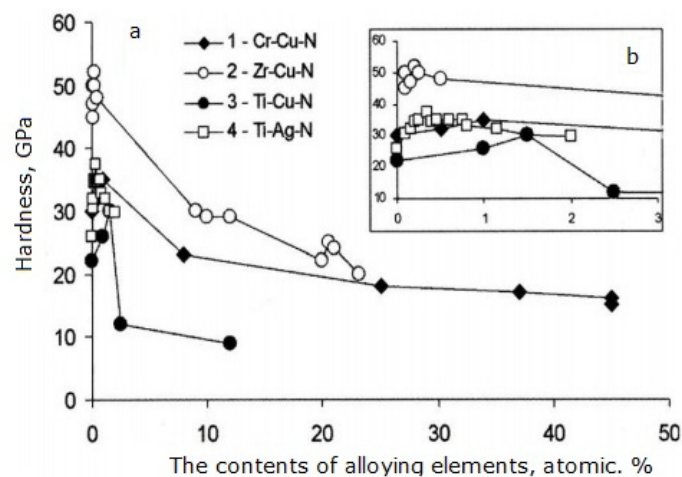


Figure 1. Dependence of PM — N hardness of films on the content of Cu and Ag dopants [9]. Figures 1–4 correspond to the data of [1–4]

The vacuum-arc plasma assisted coating deposition method used in [9] is based on the use of a non-independent arc discharge with a combined hot and hollow cathode (a source of gaseous plasma «PINK») and an independent arc discharge with a CP (electric arc evaporator with integral cold cathode), the first stage was carried out in a gas-discharge inert gas plasma generated by the PINK plasma source, with a negative potential (up to 1 kV) applied to metal substrates [10, 11].

To identify the effect of plasma assisting on the structure, phase and elemental composition, as well as the physic mechanical characteristics of the coatings, thin (3–5 μm) nitride-titanium coatings are formed on substrates made of VK-8 alloy, molybdenum grade MP and stainless steel 12X18H10T in different vacuum modes arc deposition with plasma assisted [9]. The ratio of the ion current densities of the gas and metal components (j_p/j_d) to the substrate was changed by spraying nitride coatings by changing the arc current of the original plasma source PINK from 0 to 1.6 at constant pressure of the working gas. A multilayer Ti/TiN coating with a layer thickness of 250 nm was also obtained [12–14]. A typical image of this coating is shown in Figure 2.

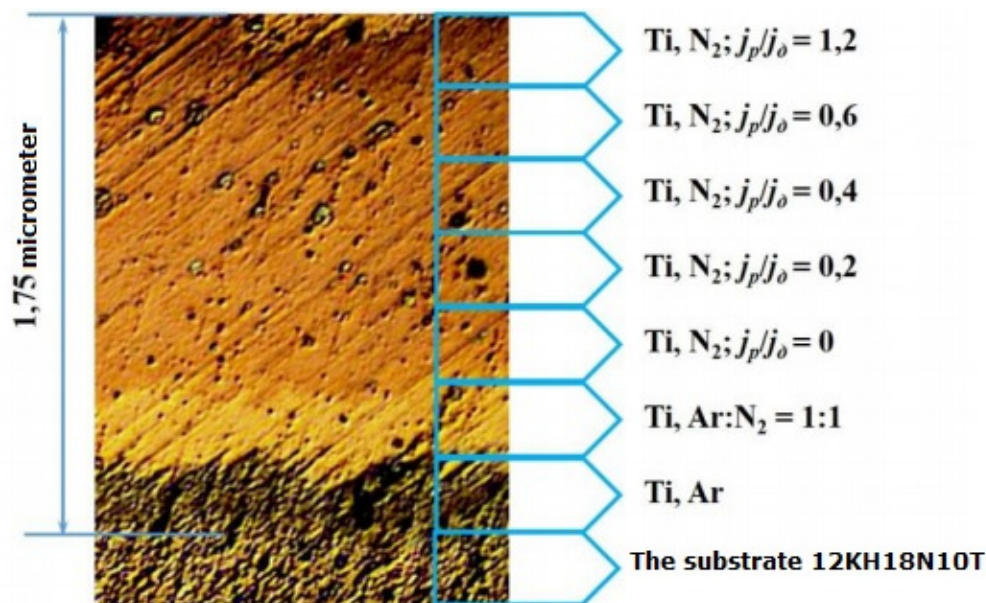


Figure 2. A typical image of a transverse section of a multilayer Ti/TiN coating deposited on a steel substrate by a vacuum-arc plasma assisted method (optical metallography) [9]

The results of X-ray diffraction analysis indicate that the Ti–Cu–N coating consists mainly of crystallites of titanium nitride. The presence of titanium with a hexagonal lattice type is due to the presence in the coating volume of a micro-droplet fraction characteristic of the vacuum-arc deposition method.

The size of coherent scattering regions for Ti–Cu–N coatings before and after annealing, determined from the width of x-ray lines, increases from 16 to 20 nm, and to 25 nm, for the initial sample with a Ti–Cu–N coating, and after annealing at temperatures of 600 and 1100 °C. The lattice parameter for the initial Ti–Cu–N coating is slightly lower (0.423 nm) than the standard value for TiN (0.425 nm). After annealing at a temperature of 600 °C, the lattice parameter remains almost unchanged; after annealing at 1100 °C, its value increased to 0.426 nm. In this case, the lattice deformation $\Delta d/d$ decreases by a factor of 4 (from $7.7 \cdot 10^{-3}$ to $1.9 \cdot 10^{-3}$), which may indicate the relaxation of residual stresses [9].

Experimental technique

In this work, we used the cathodes Ti and Cu. The coatings were deposited on the steel samples by the ion-plasma method on the NNV-6.611 vacuum unit while simultaneously spraying the above cathodes. Multi-layer coatings were created as follows: Ti was applied for 2 minutes, then Ti + Cu for 2 minutes. A total of 100 layers were applied in an atmosphere of argon and nitrogen.

An electron microscopic study was carried out on a MIRA 3 scanning electron microscope of the TESCAN company. The studies were carried out at an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of about 15 mm. For each sample 4 shots were taken from 4 surface points at different magnifications: 245 times, 1060 times, 4500 times and 14600 times. Energy dispersive analysis was also performed at 4 points on the surface of each sample.

The optical microstructure was studied on the Epicuant metallographic microscope, and at the nanoscale — on the NT-206 atomic force microscope. The study of the microhardness of the coatings was carried out on the microhardness meter HVS-1000A. Tribological studies were carried out on the installation described in [15].

Experimental results

Figure 3 shows the SEM image of the Ti / Ti + Cu multilayer coating, Figure 4 shows the multilayer EMF map, and Figure 5 shows the XPS spectrum.

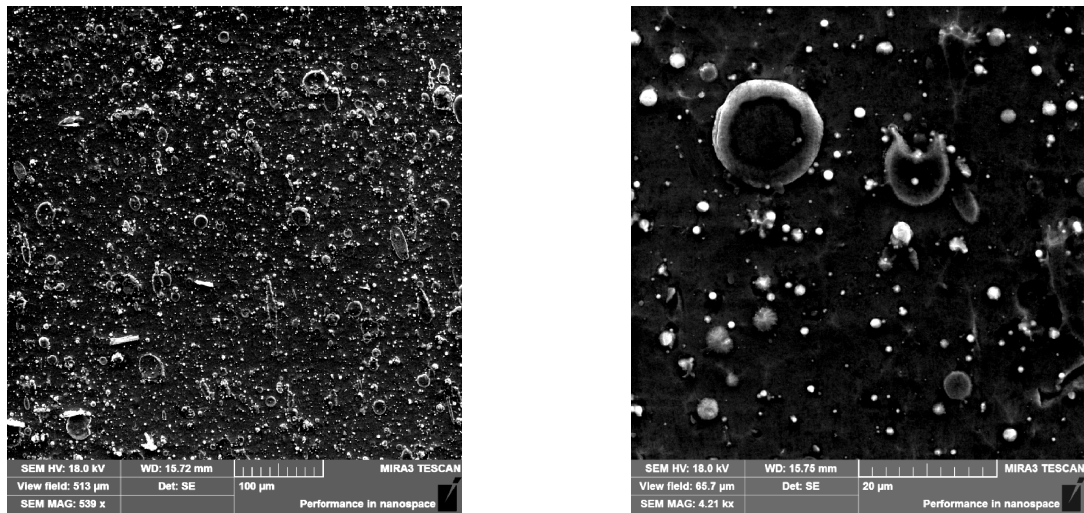


Figure 3. SEM images of Ti/Ti+Cu at 2 magnifications

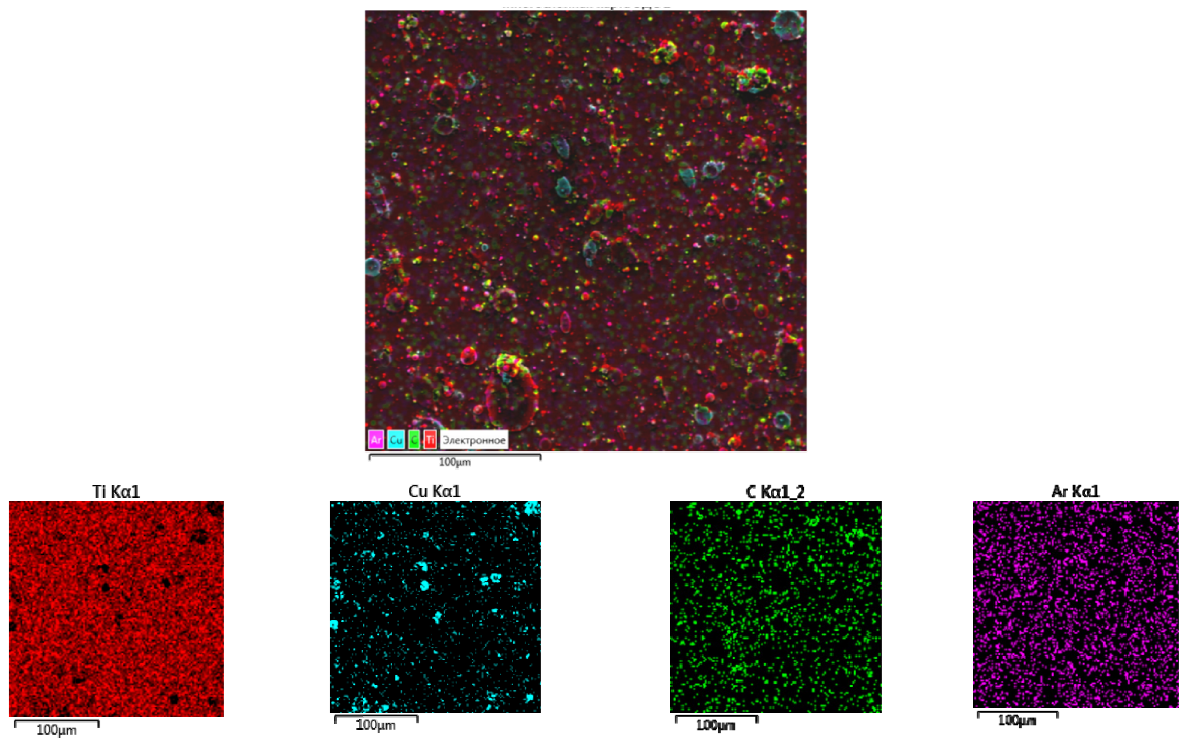


Figure 4. Multilayer EMF map

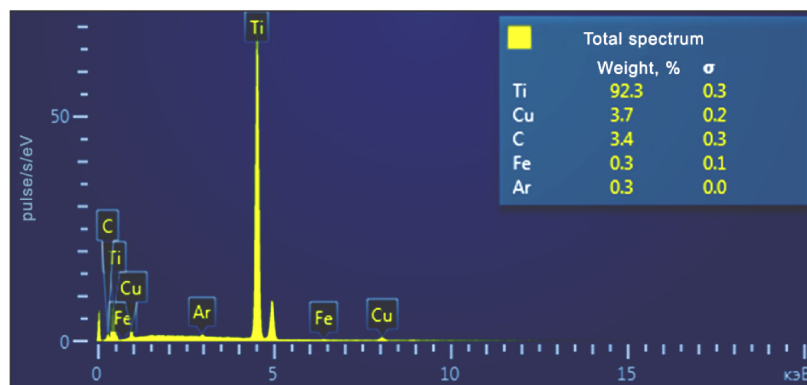


Figure 5. XPS spectrum of Ti/Ti+Cu coating

Figure 6 shows the SEM image of the TiN/(Ti+Cu) N multilayer coating, Figure 7 shows the multilayer EMF map, and Figure 8 shows the XPS spectrum.

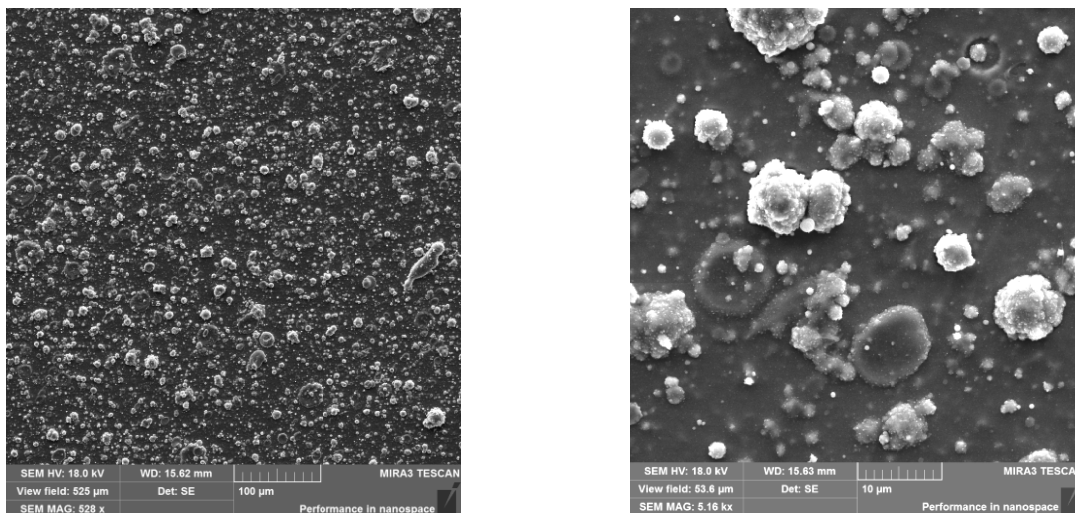


Figure 6. SEM images of TiN/(Ti+Cu) at 2 magnifications

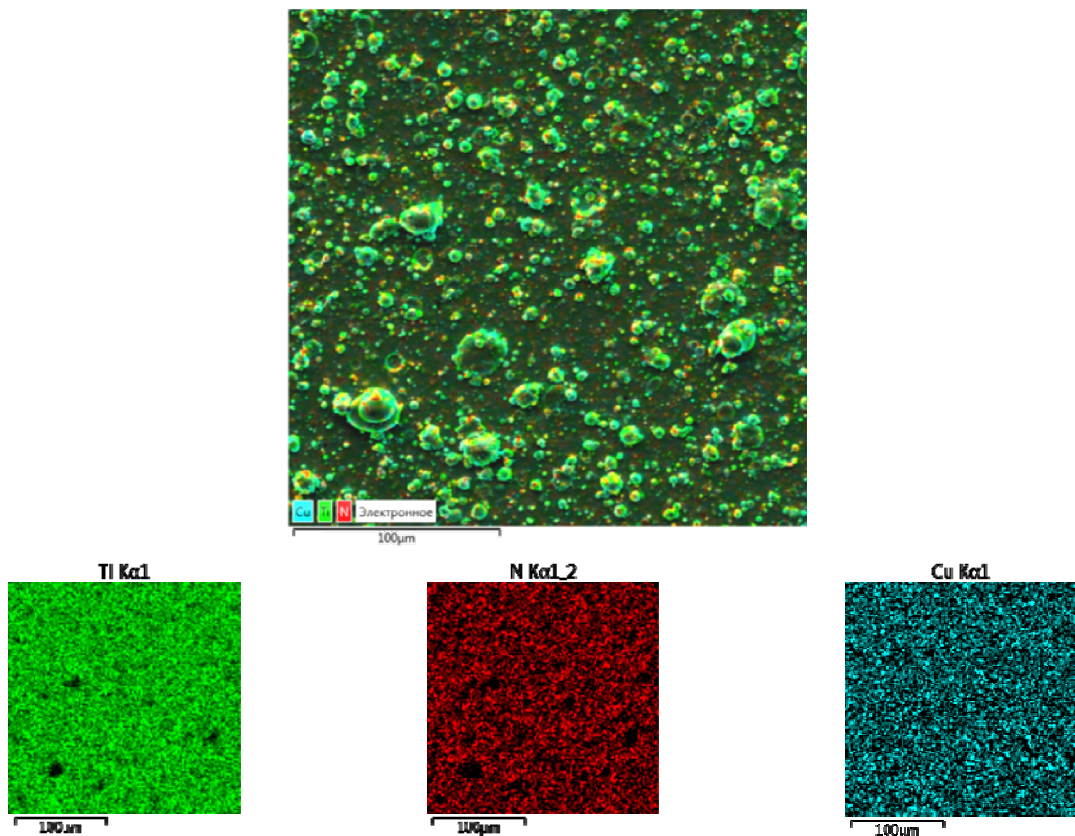


Figure 7. Multilayer EMF map

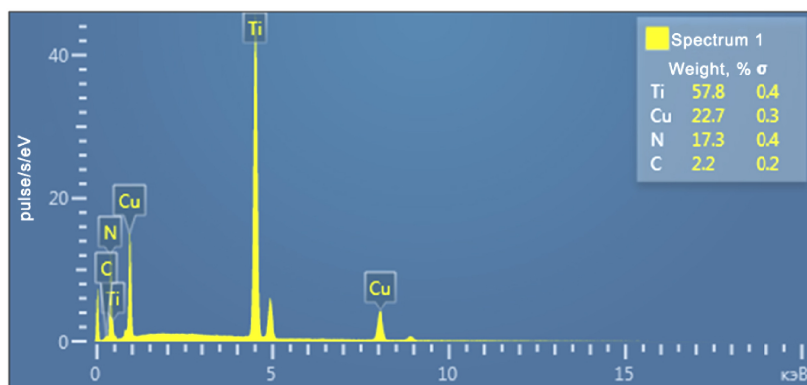


Figure 8. XPS spectrum of TiN/(Ti+Cu)N coating

The results of measuring the microhardness of Ti+(Ti+Cu) in argon and TiN+(Ti+Cu)N in nitrogen are presented in Table 1, and the optical images in Figures 9 and 10.

Table 1

Microhardness Ti+(Ti+Cu) in argon and TiN+(Ti+Cu)N in nitrogen

Coating	HV0.1	HV0.025	HV0.01
Ti+(Ti+Cu)	499,4	539,9	559,8
TiN+(Ti+Cu)N	2288,2	2828,5	3227,3

The average value $\mu = 2781$ HV in nitrogen is almost 5 times greater than in argon $\mu = 533$ HV.

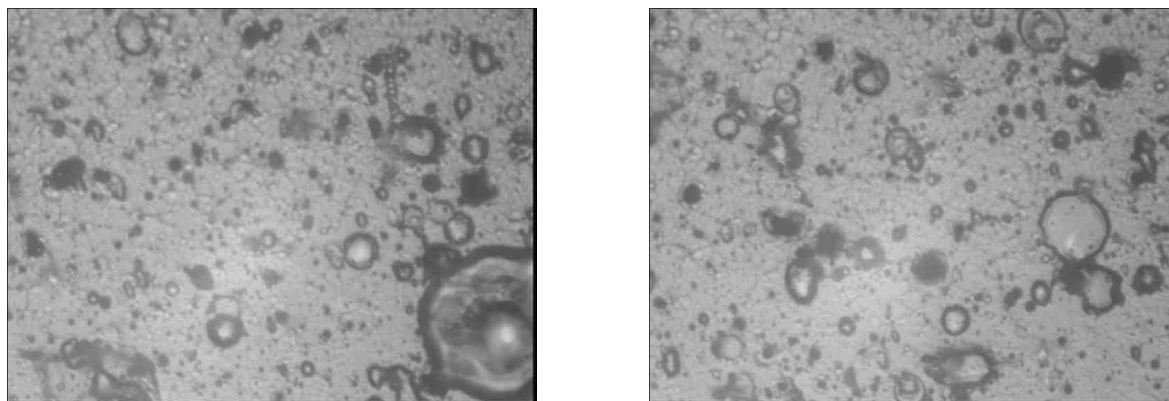


Figure 9. Pictures of Ti + coating (Ti + Cu) in argon

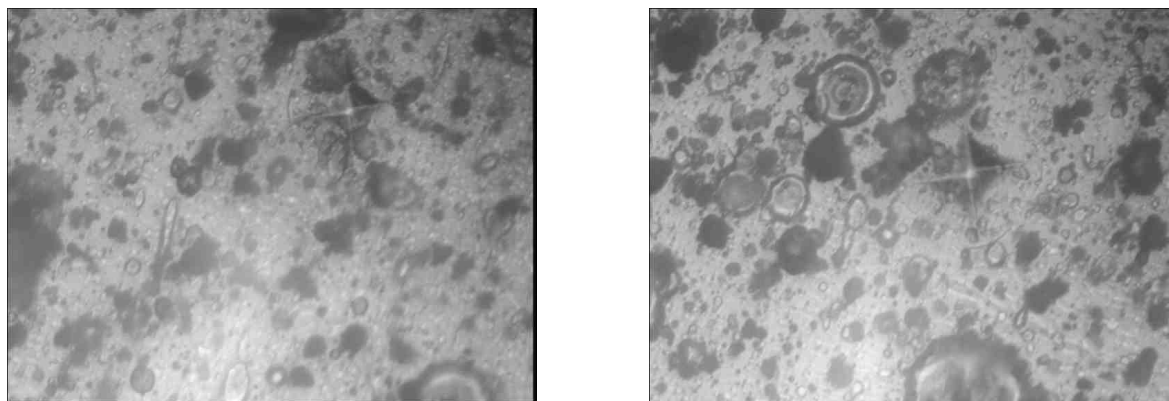


Figure 10. Pictures of TiN + (Ti + Cu) N coating in nitrogen

The results of measuring the friction coefficient of Ti + (Ti + Cu) in argon and TiN + (Ti + Cu) N in nitrogen are presented in Table 2.

Table 2

Coefficient of friction of Ti + (Ti + Cu) coatings in argon and TiN + (Ti + Cu) N in nitrogen

Coating	μ_1	μ_2	μ_{cp}
Uncoated substrate	0,154	0,148	0,151
Ti+(Ti+Cu)	0,247	0,220	0,234
TiN+(Ti+Cu)N	0,306	0,310	0,308

Discussion of the results of the experiment

By varying the discharge current of the PINK plasma source and the substrate potential, it is possible to regulate the plasma concentration, the ion current density on the substrate, the energy of ions entering the substrate, which allows the surface layers of the material of the required thickness to be etched and to obtain the necessary characteristics of its surface (hardness, roughness), at the stage of cleaning, heating and activation before coating. The obtained data on the rate of etching of stainless steel in argon plasma of a non-self-sustained arc discharge, depending on plasma parameters, can also be used to optimize the process of etching substrates as an independent finishing process of ion-plasma treatment.

In this case, a non-porous coating is formed (without the introduction of gas atoms), and the continuous bombardment of a growing coating with low-energy ions of the working gas allows removing adsorbed residual gas from the surface and crushing the crystallite size of the growing coating.

The hardness of the TiN coating is 23 GPa, which is lower than the hardness of the Ti — Cu — N multilayer coating (Table 1). The degree of elastic recovery of Ti-Cu-N coatings is higher than that of TiN coatings ≈ 2 times.

For resistance to abrasive and adhesive wear of the coating, they must have a high hardness and a high value of elastic recovery, which is especially important in terms of impact, abrasive and erosion effects. Such a value as H/E, characterizing the stability of the material to elastic deformation of fracture and called the plasticity index, can be used to assess the wear resistance of coatings. The plasticity index H/E for superhard coatings should be ≈ 0.1 and more. For this, a coating with high hardness H must have a relatively low modulus of elasticity E.

The Ti-Cu-N coatings synthesized by us possessed hardness with an average value of up to 32 GPa, an elastic modulus of 400–550 GPa, a degree of elastic recovery of 0.69, and a plasticity index of about 0.15, which in terms of parameters is one of the best examples among the well-known hardening coatings.

The results of tribological studies (Table 2) showed that the Ti-Cu-N coating deposited in the optimum vacuum-arc evaporation mode of a composite Ti — Cu cathode with plasma assisting on a solid substrate has a low friction coefficient, the average value of which is $\mu = 0.31$.

The results of X-ray fluorescence analysis, shown in Figure 8, confirm the presence of copper in the coating under study. Therefore, it can be assumed that copper, without forming its own crystalline phase and not being in the crystal lattice of other phases, is located on the crystallite boundaries in the amorphous state. The time it takes for the copper atoms to form a closed shell around the growing TiN crystallite determines the growth time of the crystallite and, accordingly, its size.

The results of studies of structural-phase, tribological and physicomechanical characteristics at high temperatures confirmed that multi-layer Ti-Cu-N nitride coatings can be used as wear-resistant to protect products made of hard metal in the temperature range of 25–700 °C. At temperatures above 700 °C, the structure and properties of the protective layer undergo changes, the coating degrades and does not perform protective functions.

Multicomponent superhard (≥ 30 GPa) coatings (1–5 μm) with a nanocrystalline structure based on titanium nitride, such as Ti-Cu-N, can be used to protect parts, tools and other products from premature wear. Deposition of such coatings increases the performance properties of products: wear resistance, service life, etc.

Thus, the application of wear-resistant Ti-Cu-N coating, both monolayer and as part of a two-layer or multi-layer one, guarantees a fold increase in the wear resistance of parts and products from high-speed steels, hard alloys and composites. The results obtained confirm that the Ti-Cu-N coatings can be used to increase the performance characteristics of parts and products in mechanical engineering, metalworking and tool industry, etc.

Conclusion

It was shown that the addition of a copper element with a concentration of up to 12 at % to a titanium-based coating allows to obtain a vacuum-arc plasma-assisted method using multilayer nitride coatings of Ti-Cu-N composition with a nanocrystalline structure, where the TiN crystallites with an average size ≈ 20 nm are surrounded by an amorphous copper layer with a thickness of 2–3 monolayers, while the copper concentration in the coating is 12 at %, and the coatings have a hardness (up to 35 GPa), a low friction coefficient (0.3), high adhesion to the metal substrate (> 30 N), increased degree of elastic recovery (< 50 %), high wear resistance ($< 2600 \mu\text{m}^3/\text{N m}$), good thermal stability (up to 1100 °C), increased resistance to oxidation (up to 800 °C).

The work was performed under the program of the MES RK. Grants No. 0118PK000063 and No. Ф.0780.

References

- 1 He J.L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition copper / J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miake // *Surface and Coatings Technology*. — 2001. — Vol. 137. — P. 38–42.
- 2 Musil J. Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering / J. Musil, I. Leipner, M. Kolega // *Surface and Coatings Technology*. — 1999. — Vol. 115. — P. 32–37.
- 3 Zeman P. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings / P. Zeman, R. Cerstvy, P.H. Mayhofer, C. Mitterer, J. Musil // *Materials Science and Engineering: A*. — 2001. — Vol. 289. — P. 189–197.
- 4 Han J.G. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings / J.G. Han, H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 174. — P. 738–743.
- 5 Andreasen K.P. The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN-Cu nanocomposites / K.P. Andreasen, T. Jensen, J.H. Petersen, J. Chevallier, J. Bottiger, N. Schell // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 182. — P. 268–275.
- 6 Li Z.G. Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering / Z.G. Li, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 183. — P. 62–68.
- 7 Zhang L. Synthesis of Cu doped TiN composite films deposited by pulsed bias arc ion plating / L. Zhang, G.J. Ma, G.Q. Lin, K.C. Han, H. Ma // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*. — 2014. — Vol. 320. — P. 17–21.
- 8 Myung H.S. A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping / H.S. Myung, J.G. Han, J.H. Boo // *Surface and Coatings Technology*. — 2004. — Vol. 177–178. — P. 404–408.
- 9 Крысина О.В. Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий: дис. канд. тех. наук: 01.04.04 – «Физическая электроника» / О.В. Крысина. — Томск, 2016. — 192 с.
- 10 Коваль Н.Н. Генерация низкотемпературной газоразрядной плазмы в больших вакуумных объемах для плазмохимических процессов / Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев, В.В. Шугуров, О.В. Крысина, В.В. Денисов // *Российский хим. журн.* — 2013. — Т. LVII. — № 3–4. — С. 121–133.
- 11 Крысина О.В. Влияние режимов горения дугового разряда низкого давления и генерируемой им газоразрядной плазмы на травление поверхности материалов / О.В. Крысина, И.В. Лопатин, Н.Н. Коваль, С.С. Ковальский, Е.А. Петрикова // *Изв. вузов. Сер. Физика*. — 2014. — № 3/3. — С. 176–179.
- 12 Krygina O.V. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O.V. Krygina, N.N. Koval, I.V. Lopatin, V.V. Shugurov, S.S. Kovalsky // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — Vol. 669. — P. 012032.
- 13 Крысина О.В. Влияние ионно-плазменного ассистирования на синтез нитридных покрытий вакуумно-дуговым методом / О.В. Крысина, Н.Н. Коваль, И.В. Лопатин, В.В. Шугуров // *Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2014: сб. материалов: [в 2 т.]; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т.* — Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. — Т. 1. — С. 97–101.
- 14 Krygina O., Koval N., Lopatin I., Shugurov V. Generation of metal-gas plasma by low-pressure arc discharges and its application // *Proceeding of VIII International Conference «Plasma physics and plasma technology»*, Minsk, Belarus, September 14–18, 2015. — Vol. 1. — P. 242–245.
- 15 Колесников В.А. Информационно-измерительный прибор для определения коэффициента трения скольжения / В.А. Колесников, Я.Ж. Байсагов, В.М. Юров // *Фундаментальные исследования*. — 2011. — № 12. — С. 121–124.

С.А. Гученко, Н.Н. Коваль, В.М. Юров,
О.В. Крысина, В.Ч. Лауринас, О.Н. Завацкая

Тi-Cu көпқабатты плазмалық қаптамалардың құрылымы мен қасиеттері

Мақалада Тi және Cu катодтары қолданылды. Қаптамалар болат үлгілеріне HNB-6.6I1 вакуумды қондырғысымен ион-плазмалық әдіспен жоғарыда көрсетілген катодтарды бір уақытта булануы арқылы қапталды. Көпқабатты жабындылар келесідей жасалды: 2 мин бойы Тi, содан кейін 2 мин ішінде Тi+Cu қапталды. Аргон мен азот атмосферасында барлығы 100 қабат шөкті. Біз синтездеген Тi-Cu-N жабындылары 32 ГПа орташа мәніне ие 400–550 ГПа серпімді модулі, 0.69 серпімді қалпына келтіру дәрежесі және пластикалық индексі шамамен 0.15 болатын қаттылыққа ие болды, параметрлердің жиынтығы бойынша бізге белгілі беріктендіргіш қаптамалардың ішіндегі ең жақсы мысалы болып табылады. Трибологиялық зерттеулердің нәтижелері Тi-Cu-N қатты қаптама плазмалық ассистирленген катодтың композициялық Тi-Cu вакуумдық-доғалы булануының оңтайлы режимі бойынша шөгілген жабынның үйкелудің төмен коэффициентіне ие, оның орташа мәні $\mu = 0,31$ тең екенін көрсетті. Рентгенофлуоресценттік талдау нәтижелері зерттелетін жабында мыстың болуын растайды. Сондықтан мыс өз кристалдық фазасын құрмай, басқа фазалардың кристалдық торына кірмей, аморфтық күйдегі кристаллиттер шекарасында орналасқан деп болжауға болады. Мыс атомдары өсіп келе жатқан TiN кристалиті айналасында тұйықталған қабықты құрайтын уақыт кристаллиттің өсу уақытын, тиісінше оның мөлшерін анықтайды. Жоғары температурада құрылымдық-фазалық, трибологиялық және физикалық-механикалық сипаттамаларын зерттеу нәтижелері көпқабатты Тi-Cu-N нитридті қаптамалары 25–700 °С температура диапазонында қатты қоспалардан қорғау үшін тозуға төзімді қаптамалар ретінде пайдаланылуы мүмкін екенін растады. 700 °С жоғары температура кезінде қорғаныш қабатының құрылымы мен қасиеттері өзгереді, қаптама деградацияланады және қорғаныш функцияларын орындамайды.

Кілт сөздер: көпқабатты қаптамалар, қаттылық, иілгіштік, тозуға төзімділік.

С.А. Гученко, Н.Н. Коваль, В.М. Юров,
О.В. Крысина, В.Ч. Лауринас, О.Н. Завацкая

Структура и свойства многослойных плазменных покрытий Тi-Cu

В статье использовались катоды Тi и Cu. Покрытия наносились на стальные образцы ионно-плазменным методом на вакуумной установке HNB-6.6I1 при одновременном распылении указанных выше катодов. Создавались многослойные покрытия следующим образом: в течение 2 мин наносился Тi, затем в течение 2 мин — Тi+Cu. Всего наносилось 100 слоев в атмосфере аргона и азота. Синтезированные нами Тi-Cu-N покрытия обладали твердостью со средним значением до 32 ГПа, модулем упругости 400–550 ГПа, степенью упругого восстановления 0,69 и индексом пластичности около 0,15, что, по совокупности параметров, является одним из лучших примеров среди известных упрочняющих покрытий. Результаты трибологических исследований показали, что Тi-Cu-N покрытие, осажденное по оптимальному режиму вакуумно-дугового испарения композиционного Тi-Cu катода с плазменным ассистированием на твердую подложку, обладает низким коэффициентом трения, среднее значение которого равно $\mu = 0,31$. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтверждают наличие меди в исследуемом покрытии. Поэтому можно сделать предположение, что медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном состоянии. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста кристаллита, а соответственно, и его размер. Результаты исследований структурно-фазовых, трибологических и физико-механических характеристик при высоких значениях температур подтвердили, что многослойные нитридные Тi-Cu-N покрытия можно использовать как износостойкие, для защиты изделий из твердого сплава в диапазоне температур 25–700 °С. При температурах выше 700 °С структура и свойства защитного слоя претерпевают изменения, покрытие деградирует и не выполняет защитных функций.

Ключевые слова: многослойные покрытия, твердость, пластичность, трение, износостойкость.

References

- 1 He, J.L., Setsuhara, Y., Shimizu, I., & Miake, S. (2001). Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition copper. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 137. — P. 38–42.
- 2 Musil, J., Leipner, I., & Kolega, M. (1999). Nanocrystalline and nanocomposite CrCu and CrCu-N films prepared by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 115, 32–37.

- 3 Zeman, P., Cerstvy, R., Mayhofer, P.H., Mitterer, C., & Musil, J. (2001). Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 289, 189–197.
- 4 Han, J.G., Myung, H.S., Lee, H.M., & Shaginyan, L.R. (2003). Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 174, 738–743.
- 5 Andreassen K.P., Jensen T., Petersen, J.H., Chevallier, J., Bottiger, J., & Schell, N. (2004). The structure and the corresponding mechanical properties of magnetron sputtered TiN-Cu nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 182, 268–275.
- 6 Li, Z.G., Miyake, S., Kumagai, M., Saito, H., & Muramatsu, Y. (2004). Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 183, 62–68.
- 7 Zhang, L., Ma, G.J., Lin, G.Q., Han, K.C., & Ma, H. (2014). Synthesis of Cu doped TiN composite films deposited by pulsed bias arc ion plating. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: B*, Vol. 320, 17–21.
- 8 Myung, H.S., Han, J.G., & Boo, J.H. (2004). A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177–178, 404–408.
- 9 Krysina, O. Vol. (2016). Heneratsiia hazometallicheskoj plazmy v duhovyykh razriadakh nizkoho davleniia dlia sinteza mnohokomponentnykh nanokristallicheskiykh zashchitnykh pokrytii [Generation of gas-metal plasma in low-pressure arc discharges for the synthesis of multicomponent nanocrystalline protective coatings]. *Candidate's thesis*. Tomsk [in Russian].
- 10 Koval, N.N., Ivanov, Iy.F., Lopatin, I.V., Ahmadeev, Iy.H., Shugurov, O.V., Krysina, O.V., & Denisov, V.V. (2013). Heneratsiia nizkotemperaturnoi hazorazriadnoi plazmy v bolshikh vakuumnykh obemakh dlia plazmokhimicheskikh protsessov [Generation of low-temperature gas-discharge plasma in large vacuum volumes for plasma-chemical processes]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, Vol., LVII, 3–4, 121–133 [in Russian].
- 11 Krysina, O.V., Lopatin, I.V., Koval, N.N., Kovalskii, S.S., & Petrikova, E.A. (2014). Vliianie rezhimov horeniia duhovoho razriada nizkoho davleniia i heneriruemoi im hazorazriadnoi plazmy na travlenie poverkhnosti materialov [Influence of low pressure arc discharge modes and the gas-discharge plasma generated by it on etching the surface of materials]. *News of the universities, Series Fizika*, 3/3, 176–179 [in Russian].
- 12 Krysina, O.V., Koval, N.N., Lopatin, I.V., Shugurov, V.V., & Kovalsky, S.S (2016). Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 669, 012032.
- 13 Krysina, O.V., Koval, N.N., Lopatin, I.V., & Shugurov, V.V. (2014). Vliianie ionno-plazmennogo assistirovaniia na sintez nitridnykh pokrytii vakuumno-duhovym metodom [The influence of ion-plasma assisting on the synthesis of nitride coatings by vacuum arc method]. Proceedings from «Physics of low-temperature plasma» FNTP-2014: *vserossiiskaia (s mezhdunarodnym uchastiem) konferentsiia – All-Russian (with international participation) conference*. (pp. 97–101). (Vol. 1-2; Vol. 1). Kazan: Izdatelstvo KNITU [in Russian].
- 14 Krysina, O., Koval, N., Lopatin I., & Shugurov, V. (2015). Generation of metal-gas plasma by low-pressure arc discharges and its application. Proceedings from Plasma physics and plasma technology: *Proceeding of VIII International Conference*. (pp. 242–245). Minsk, Belarus, September 14–18, Vol. 1 [in Russian].
- 15 Kolesnikov, V.A., Baisagov, Ia.J., & Iyrov, V.M. (2011). Informatsionno-izmeritelnyi pribor dlia opredeleniia koeffitsienta treniia skolzheniia [Information-measuring device for determining the coefficient of sliding friction]. *Fundamentalnye issledovaniia*, 12, 121–124. [in Russian].

A.V. Zavgorodniy, A.K. Aimukhanov, A.K. Zeinidenov, Zh.Zh. Akhatova

*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan
(E-mail: AlexZavgorodniy@inbox.ru)*

Study of the effect of an external magnetic field on the photoelectric properties of a copper phthalocyanine film

In the article the results of a study of the influence of a magnetic field on the change in current-voltage characteristics and charge carrier mobility in a solid film of copper phthalocyanine (CuPc) are presented. A solid CuPc film on a substrate with a conductive ITO surface (Indium Tin Oxide) was obtained by thermal evaporation in a vacuum. The absorption spectrum of CuPc was measured; as a result, copper phthalocyanine molecules on the substrate surface were found to be in the metastable α -phase. Measurements of current-voltage characteristics (IVC) were carried out using a potentiostat-galvanostat P20X in the linear sweep mode. To study the effect of a magnetic field on the photoelectric characteristics, a sample was placed between the poles of an electromagnet. A xenon lamp with radiation intensity of 50 mW/cm^2 was used as a simulator of sunlight. As a result of experiments, it was found that the external magnetic field affects the value of the short-circuit current, at the same time, the charge carrier mobility in a magnetic field does not change. The studied effect of a change in the current-voltage characteristics in a solid CuPc film upon application of an external magnetic field can be used as a high-speed magnetic field sensor.

Keywords: copper phthalocyanine film, IVC, magnetic field, charge carrier mobility.

Currently, semiconductor silicon solar cells are leaders in the field of converting light energy into electrical energy (a record makes $\sim 46\%$). However, the complexity of the technology, the high cost of production, the requirement for the purity of the materials used and the fragility limit their widespread distribution [1].

An alternative replacement for silicon solar cells is organic polymer batteries. These devices have several advantages, such as the simplicity of the used technology, the low cost of materials, the possibility of obtaining a large area with flexibility [2]. In this regard, the actual task is the study and application of semiconductor organic photovoltaic devices.

To clarify the mechanism of formation of charge carriers and other processes involving excited singlet and triplet states in organic solids, along with traditional optical and electrical methods, new methods have been widely used based on the influence of an external magnetic field on specific stages of non-equilibrium electronic processes and related to reactivity paramagnetic particles. Changes in the speed of these stages are detected by changes in photoconductivity, fluorescence intensity, optical density, etc. With the help of these effects, the specificity of the influence of the magnetic field allows to judge the mechanism of the processes and the presence of magnetically sensitive stages.

The aim of the work is to study the effect of an external magnetic field on the processes of generation and separation of charges in a solid film of copper phthalocyanine. The tasks are to measure the influence of an external magnetic field on the current-voltage characteristics of a solid CuPc film; on the basis of existing measurement methods, calculate the charge carrier mobility in a thin-film solar cell.

The high charge carrier mobility [3] and high photovoltaic parameters allow us to consider metal phthalocyanines as promising materials for photovoltaic devices [4, 5]. The structural formula of the compound based on copper phthalocyanine is shown in Figure 1.

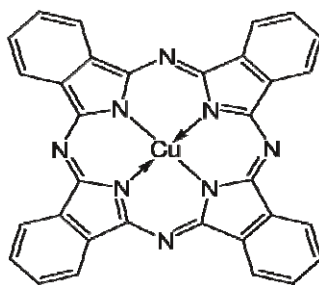


Figure 1. The structural formula of copper phthalocyanine

Thermal evaporation is the most rational way of applying phthalocyanines to the surface, because most of them are able to sublime. These compounds are susceptible to sublimation in vacuum at temperatures up to 573 K [6].

A solid film of organic CuPc molecules was deposited on the surface by thermal evaporation in a vacuum (10^{-5} Torr) using a Carl Zeiss Jena HBA 120/2 appliance.

The thickness of the precipitated layer was calculated by the Formula 1.

$$T = \frac{M \sin \theta}{4\pi\rho R^2}, \quad (1)$$

where M is the mass of the material to be evaporated; T is the thickness of the deposited layer; θ is the angle of inclination of the substrate to the evaporator; ρ is the density of the material to be evaporated; R is the distance from the evaporator to the substrate.

With the help of thermal vacuum evaporation, a solid film of copper phthalocyanine with a thickness of ~ 140 nm (Fig. 2) was sprayed onto the surface of an ITO (Indium Tin Oxide) coated substrate. Further, an electrode of aluminium with a thickness of ~ 150 nm was deposited on the surface of the deposited layer of organic molecules of CuPc. The layer thickness was measured using a Hitachi S-4800 scanning electron microscope (Tomsk city).

Before thermal evaporation the surface of glass substrates with a transparent conductive ITO coating (resistance $R_{ITO} = 60 \Omega/\text{cm}$) must be thoroughly cleaned. In the process of cleaning, the samples were vertically placed in an ultrasonic bath and washed for 10 minutes in acetone, in isopropyl alcohol and in dionized water, and then dried in a drying cabinet for 20 minutes. At the end, in order to remove organic residues from the surface and increase wettability, they were subjected to UV-ozone treatment for 1 hour.

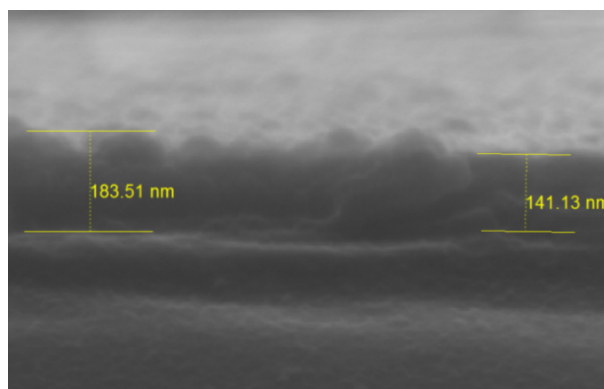


Figure 2. SEM image of the cleaved quartz substrate with a solid CuPc film

The absorption spectrum of copper phthalocyanine was measured using a CM2203 spectrofluorometer (Fig. 3). As can be seen in Figure 3, the absorption spectrum has 3 maxima. The first absorption maximum is observed in the ultraviolet region with a wavelength of $\lambda=335$ nm and an optical density of 0.59. This area is called the B-range. In the B-range, a large absorption peak is observed, which indicates that CuPc has the structure of the metastable α -phase, since during thermal annealing, a sharp decrease in absorption is observed in this range [7]. Also, at wavelengths of $\lambda=615$ nm and $\lambda=695$ nm, there are second and third absorption maxima in the visible region of the spectrum (Q-band). The optical density is 0.63 and 0.56, respectively. This spectrum coincides with the studies of the authors [8]. The characteristic splitting of the Q-band into two absorption peaks is a consequence of the crystalline form of phthalocyanine and is called Davidov splitting [9].

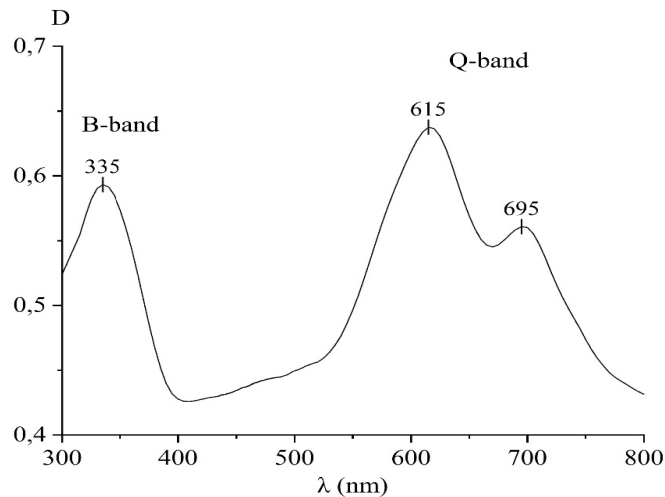


Figure 3. Absorption spectrum of Cu-phthalocyanine film on quartz substrate

Figure 4 (a) shows a diagram of the energy levels of a sample of a photovoltaic cell with a layered structure ITO/CuPc/Al. From Figure 4 (b) it follows that the sample consists of several layers: 1 — glass substrate; 2 — a transparent conductive layer of ITO (Indium Tin Oxide), which serves as the anode; 3 — a layer of copper phthalocyanine organic molecules; 4 — aluminum electrode serving as a cathode.

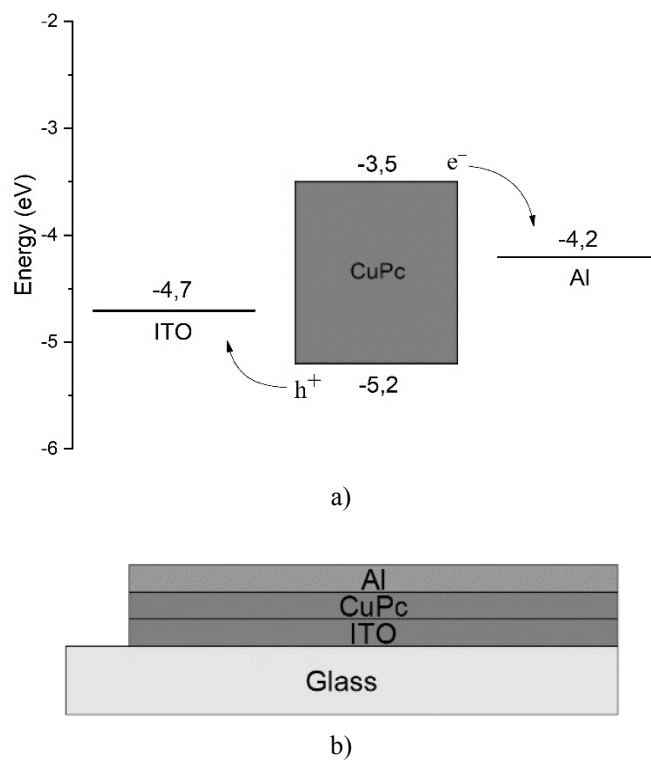


Figure 4. Diagram of energy levels (a) and cell structure (b)

Measurements of current-voltage characteristics (IVC) were carried out using a potentiostat-galvanostat P20X in the linear sweep mode. A xenon lamp with a study intensity of 50 mW/cm^2 was used as a simulator of sunlight. The installation diagram is shown in Figure 5.

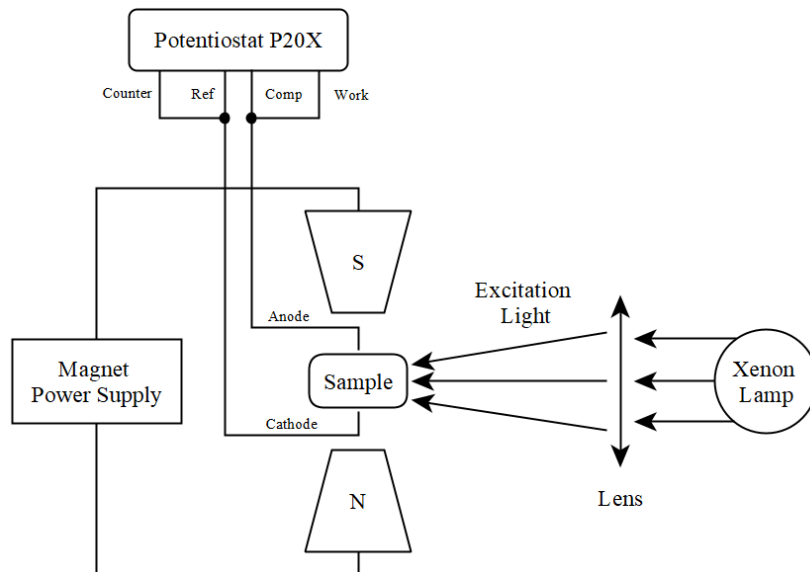


Figure 5. Diagram of the experimental installation for measuring the IVC in an external magnetic field

The maximum open circuit voltage of the organic cell was 0.75 V at a short-circuit current density of $2.020 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Based on the dependence of the current on voltage, the current density, the filling factor (FF) and the efficiency of conversion of solar energy into electrical energy were calculated according to the method described in [10].

Figure 6 demonstrates the effect of a magnetic field. Curve 1 corresponds to the current-voltage characteristic of a CuPc-based photovoltaic cell without an external magnetic field. When solar cells are placed in a magnetic field, the short-circuit current is more than halved, which indicates a negative effect of the magnetic field on the current-voltage characteristic (curves 2–4).

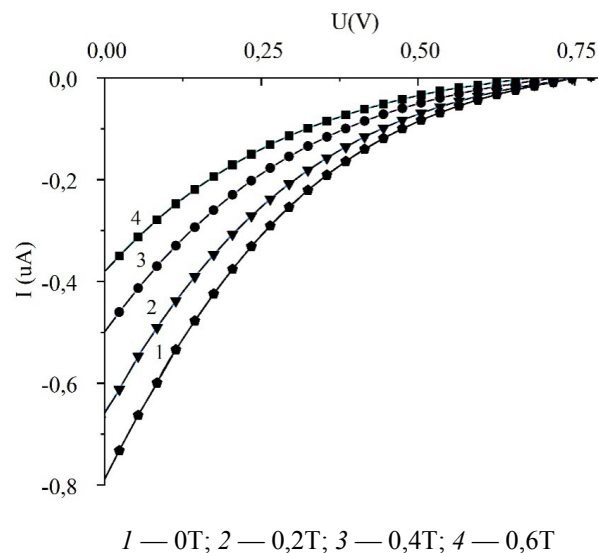


Figure 6. The influence of the magnetic field on the current-voltage characteristics

Table shows the calculations of the characteristics of a photovoltaic cell with the ITO/CuPc/Al structure when the magnetic field varies from 0 to 0.6T.

Photovoltaic cell characteristics

B (T)	U _{max} (V)	U _{oc} (V)	J _{max} (μA /cm ²)	J _{sc} (μA/cm ²)	FF	η (%)
0	0,269	0,75	0,725	2,020	0,128	3,878E-06
0,1	0,29	0,764	0,628	1,910	0,124	3,619E-06
0,2	0,287	0,755	0,546	1,682	0,123	3,124E-06
0,3	0,287	0,740	0,482	1,479	0,126	2,758E-06
0,4	0,26	0,723	0,458	1,276	0,129	2,38E-06
0,5	0,255	0,704	0,402	1,117	0,130	2,045E-06
0,6	0,25	0,683	0,356	0,976	0,133	1,773E-06

Based on the data obtained in Table, it can be concluded that with an increase in the magnetic field (from 0 to 0.6T) the maximum current density (J_{max}) and short-circuit current density (J_{sc}) decreases more than 2 times, while, maximum voltage (U_{max}) and open circuit voltage (U_{oc}) practically do not change. Also, the efficiency of the photovoltaic cell decreased by more than 2 times at the maximum value of the applied external magnetic field (0.6T).

Also, during the experiments, the effect of a magnetic field (MFE — Magnetic Field Effect) on the short circuit current of an organic semiconductor cell was revealed. MFE was calculated according to the method [11]. This graph is shown in Figure 7.

The formula (2) for calculating the effect of a magnetic field is given below.

$$MFE = \frac{I_B - I_0}{I_0} \cdot 100 \%, \tag{2}$$

where I_B is a short circuit current in a magnetic field; I_0 is a short circuit current without exposure to a magnetic field.

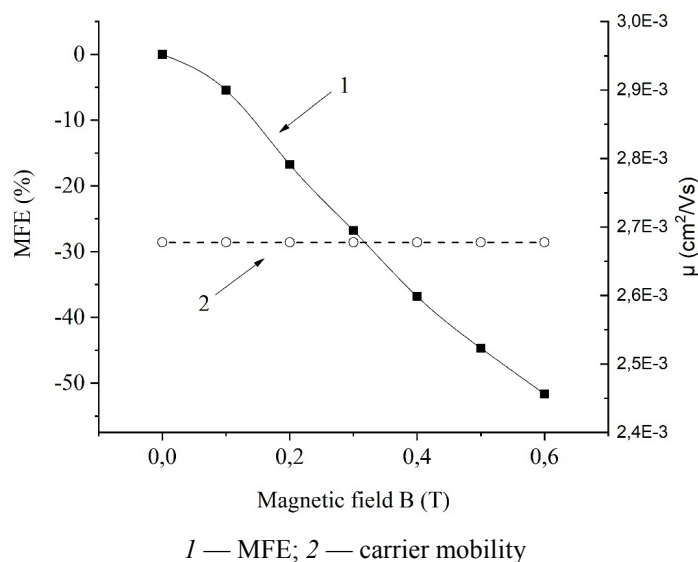


Figure 7. The effect of the magnetic field (MFE) and the charge carrier mobility

According to the above graph, it can be concluded that with an increase in the magnetic field, the short-circuit current changes in a negative direction. The reduction of the short circuit current was more than 50 % with an increase in the magnetic field from 0 to 0.6T.

The charge carrier mobility (Fig. 7) of copper phthalocyanine was obtained using the DI-SCLC technique (Dark injection space-charge-limited current) described in [12]. The charge carriers in CuPc are holes, since this compound belongs to *p*-type semiconductors. Below is a formula for calculating the charge carrier mobility (formula 3).

$$\mu = \frac{d^2}{Vt_{tr}}, \quad (3)$$

where μ is the charge carrier mobility; d is the film thickness; V is the applied voltage, t_{tr} is the transient time.

Transient time is calculated by the formula 4, where τ_{peak} is the time of rise of the peak current from the moment the voltage is applied.

$$\tau_{peak} = 0.786t_{tr}. \quad (4)$$

The calculated charge carrier mobility in a solid semiconductor film consisting of organic molecules of copper phthalocyanine (at an applied voltage of ~ 620 mV) was $2.6 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs. According to the authors, the mobility of CuPc charge carriers ranges from $\sim 3.9 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs up to $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs, depending on the annealing temperature [13]. According to the data obtained from the experiment (Fig. 7), a change in the magnetic field from 0 to 0.6T does not affect the charge carrier mobility in an organic photovoltaic cell.

Based on the experiments performed, it can be concluded that the organic molecules of copper phthalocyanine are sensitive to the magnetic field, which was proved by measuring the current-voltage characteristics of the photovoltaic cell. The effect of the influence of the magnetic field showed a decrease in short-circuit current by more than 2 times. Potentially, the studied effect of a change in the current-voltage characteristics in a solid CuPc film upon application of an external magnetic field can be used as a high-speed magnetic field sensor.

References

- 1 Bagher A.M. Types of Solar Cells and Application / A.M Bagher, M.M. Abadi Vahid, M. Mohsen // American Journal of Optics and Photonics. — 2015. — Vol. 3, 5. — P. 94–113.
- 2 Lu S. Large area flexible polymer solar cells with high efficiency enabled by imprinted Ag grid and modified buffer layer / S. Lu, J. Lin, K. Lui // ActaMaterialia. — 2017. — Vol. 130. — P. 208–214
- 3 Берковиц В.Л. Влияние структуры молекул фталоцианинов меди на характер их упорядочения в тонких пленках, спектры фотолюминесценции и поглощения / В.Л. Берковиц, А.В. Зимин, А.Г. Казанский // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49. — № 2. — С. 262–266.
- 4 Brutting W. Physics of Organic Semiconductors / W.Brutting. — Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2005.
- 5 Bao Z. Organic Field-Effect Transistors / Z. Bao, J. Locklin. — NewYork: CRCPress, 2007.
- 6 Койфман О.И. Имобилизованные порфирины: синтез и перспективы применения / О.И. Койфман, Т.А. Агеева, О.И. Николаева // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2004. — Т. 47. — № 5. — С. 91–101.
- 7 Keeratithiwakorn P. Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process / P. Keeratithiwakorn, P. Songkeaw, K. Onlaor, B. Tunhoo // Materials Today: Proceedings. — 2017. — Vol. 4. — P. 6194–6199.
- 8 Benjamin W.Caplins, Tyler K.Mullenbach, Russell J.Holmes, David A.Blank // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2016. — 18. — P. 11454–11459.
- 9 El-Nahass M.M. Optical Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films. Egypt / M.M. El-Nahass, F.S. Bahabri, R. Al-Harbi // J. Sol. — 2001. — Vol. 24, 1. — P. 11–19.
- 10 Gunes S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells / S. Gunes // Chem rev. — 2007. — 107. — 4. — P. 1324–1338.
- 11 Yan L. Positive and negative magnetic field effects in organic semiconducting materials / L. Yan, Y. Wu, Zh. Xu, B. Hu // Syntetic Metals. — 2009. — Vol. 159. — 21–22. — P. 2323–2325.
- 12 Kokil A. Techniques for Characterization of Charge Carrier Mobility in Organic Semiconductors / A. Kokil, K. Yang, J. Kumar // Journal of polymer science part b: polymer physics. — 2012. — Vol. 50. — P. 1130–1144.
- 13 Саркисян Т.А. Исследование Cu-фталоцианинового тонкопленочного полевого органического транзистора с помощью ближнеполевого микроволнового микроскопа / Т.А. Саркисян // Известия НАН Армении. Сер. Физика. — 2011. — Т. 46, № 3. — С. 185–193.

А.В. Завгородний, А.К. Аймуханов, А.К. Зейниденов, Ж.Ж. Ахатова

Мыс фталоцианині қабыршағының фотоэлектрлік қасиеттеріне сыртқы магнит өрісінің әсерін зерттеу

Мақалада мыс фталоцианинінің (CuPc) қатты қабыршағындағы заряд тасымалдаушылардың қозғалғыштығы мен вольтамперлік сипаттамаларының өзгерісіне магнит өрісінің әсерін зерттеу

нәтижелері келтірілген. Беті ток өткізетін ІТО (индий оксиді қалайы) төсемдегі CuPc қатты қабыршағы вакуумда термиялық буландыру әдісі арқылы алынды. CuPc жұтылу спектрлері өлшенді, соның нәтижесінде төсеме бетіндегі мыс фталоцианинінің молекулалары метастабильді α -фазада болатыны анықталды. Вольтамперлік сипаттамаларға (ВАС) P20X потенциостат-гальваностаттың көмегімен сызықтық қашау күйінде өлшем жүргізілді. Фотоэлектрлік сипаттамаларға магнит өрісінің әсерін зерттеу үшін үлгі электрмагнит полюстерінің арасына орналастырылды. Күн жарығының ұқсатқышы ретінде сәуле шығару қарқындылығы 50 мВт/см² болатын ксенон шамы қолданылды. Тәжірибе нәтижесінде сыртқы магнит өрісінің қысқа тұйықталу тогының мәніне әсер ететіні, сонымен бірге магнит өрісіндегі заряд тасымалдаушылар қозғалғыштығының өзгермейтіндігі анықталды. CuPc қатты қабыршағындағы ВАС өзгерісі сыртқы магнит өрісіне салған кезде зерттелген әсері магнит өрісінің тез әсер ететін құрылғысы ретінде пайдалануы мүмкін.

Кілт сөздер: мыс фталоцианин қабыршағы, ВАС, магнит өрісі, заряд тасымалдаушыларының қозғалғыштығы.

А.В. Завгородний, А.К. Аймуханов, А.К. Зейниденов, Ж.Ж. Ахатова

Исследование влияния внешнего магнитного поля на фотоэлектрические свойства пленки фталоцианина меди

В статье представлены результаты исследования влияния магнитного поля на изменение вольтамперных характеристик и подвижности носителей заряда в твердой пленке фталоцианина меди (CuPc). Твердая пленка CuPc на подложке с токопроводящей поверхностью ІТО (оксид индия-олова) была получена методом термического испарения в вакууме. Были проведены измерения спектра поглощения CuPc, в результате было установлено, что молекулы фталоцианина меди на поверхности подложки находятся в метастабильной α -фазе. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились при помощи потенциостата-гальваностата P20X в режиме линейной развертки. Для исследования влияния магнитного поля на фотоэлектрические характеристики образец помещался между полюсами электромагнита. В качестве имитатора солнечного света использована ксеноновая лампа с интенсивностью излучения, равной 50 мВт/см². В результате экспериментов было установлено, что внешнее магнитное поле оказывает влияние на значение тока короткого замыкания, в то же время подвижность носителей заряда в магнитном поле не меняется. Исследованный эффект изменения ВАХ в твердой пленке CuPc при наложении внешнего магнитного поля может быть применен в качестве быстродействующего датчика магнитного поля.

Ключевые слова: пленка фталоцианина меди, ВАХ, магнитное поле, подвижность носителей заряда.

References

- 1 Bagher, A.M., Abadi Vahid, M.M., & Mohsen, M. (2015). Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, Vol. 3, 5, 94–113.
- 2 Lu, S., Lin, J., & Lui, K. (2017). Large area flexible polymer solar cells with high efficiency enabled by imprinted Ag grid and modified buffer layer. *Acta Materialia*, Vol. 130, 208–214.
- 3 Berkovits, V.L., Ziminov, A.V., & Kazanskii, A.G. (2007). Vliianie struktury molekul ftalotsianinov medi na kharakter ikh uporiadocheniia v tonkikh plenkakh, spektry fotoluminesentsii i pohloshcheniia [The influence of the structure of copper phthalocyanine molecules on the nature of their ordering in thin films, photoluminescence and absorption spectra]. *Fizika tverdogo tela – Solid state physics*, Vol. 49, 2, 262–266 [in Russian].
- 4 Brutting, W. (2005). *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- 5 Bao, Z., & Locklin, J. (2007). *Organic Field-Effect Transistors*. New York: CRC Press.
- 6 Koifman, O.I., Ageeva, T.A., & Nikolaeva, O.I. (2004). Immobilizovannye porfiriny: sintez i perspektivy primeneniia [Immobilized porphyrins: synthesis and application prospects]. *Izvestiia vuzov. Himiia i khimicheskaiia tekhnolohiia – Lime universities. Chemistry and chemical technology*, Vol. 47, 5, 91–101 [in Russian].
- 7 Keeratithiwakorn, P., Songkeaw, P., Onlaor, K., & Tunhoo, B. (2017). Structural properties of copper phthalocyanine films grown by electrophoretic deposition process. *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4, 6194–6199.
- 8 Benjamin, W. Caplins, Tyler, K. Mullenbach, Russell J. Holmes & David A.Blank (2016). Femtosecond to nanosecond excited state dynamics of vapor deposited copper phthalocyanine thin films. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 11454–11459.
- 9 El-Nahass, M.M., Bahabri, F.S., & Al-Harbi, R. (2001). Optical Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films. *Egypt. J. Sol.*, Vol. 24, 1, 11–19.
- 10 Gunes, S., Neugebauer, H., & Sariciftci, N.S. (2007). Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem rev.* 107, 4, 1324–1338.
- 11 Yan, L., Wu, Y., Xu, Zh., & Hu, B. (2009). Positive and negative magnetic field effects in organic semiconducting materials. *Synthetic Metals*, Vol. 159, 21–22, 2323–2325.

12 Kokil, A., Yang, K., & Kumar, J. (2012). Techniques for Characterization of Charge Carrier Mobility in Organic Semiconductors. *Journal of polymer science part b: polymer physics*, Vol. 50, 1130–1144.

13 Sarkisian, T.A. (2011). Issledovanie Cu-ftalotsianinovohto tonkopolnochnoho polevoho orhanicheskoho tranzistora s pomoshchiu blizhnepolevoho mikrovolnovoho mikroskopa [Investigation of a Cu-phthalocyanine thin-film field-effect transistor with a near-field microwave microscope]. *Izvestiia NAN Armenii. Seriya Fizika – Proceedings of the National Academy of Sciences of Armenia. Series Physics*, Vol. 46, 3, 185–193 [in Russian].

A.K. Zeinidenov, A.K. Aimukhanov, T.M. Mukametkali,
M.Yu. Ishmuratova, S.U. Tleukenova

*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan
(E-mail: a.k.zeinidenov@gmail.com)*

Study of spectral and luminescent characteristics of wheat seeds after laser radiation

The spectral and luminescent properties of wheat seeds were studied after laser radiation. The radiation of wheat seeds by monochromatic radiation was performed using a continuous semiconductor laser within the generation wavelength of $\lambda_{gen} = 650$ nm. The radiation power density in working area is 2.3 mW. The excitation and luminescence spectra of wheat seeds were measured. It was shown that after the radiation of wheat seeds by monochromatic radiation the luminescence intensity was increased to critical value. It has been established that radiation intensity of wheat seeds depends on the laser radiation time duration. The dependences of germination and sprout energy of wheat seeds from laser radiation time duration were studied. The dependences of luminescent intensity of wheat seeds correlate with germination and sprout energy data. The obtained results can be used for laser processing of wheat seeds of agricultural crops.

Keywords: coherent radiation, luminescence, excitation spectra, irradiation, wheat seed, germination, sprout energy.

1 Introduction

Nowadays, interest is rapidly growing up to the action of coherent radiation on plant organisms. The main issue in this problem is a need to clarify the fundamental aspects of coherent laser radiation interaction with biosystem, and applied tasks [1, 2]. Thus, the interaction of coherent laser radiation with biological objects leads to certain photobiological reactions. Herewith the physiological status of plant organisms largely depends on the light intensity, its spectral composition, and radiation dose and irradiation frequency [3, 4].

A relevant issue in this paper becomes the study of plant organism's luminescence characteristics. Luminescence spectra often provide detailed information about fluorescent molecules, their conformations, binding sites and interactions with cells and tissues [5, 6]. The luminescent characteristics of plant organisms are sensitive to various factors as well. Therefore, we studied the luminescence of wheat seeds in different humidity [7]. The results showed that the wheat seeds luminescence depended on the structure and time of soaking. Thus, the study of the biological effects of coherent laser radiation on plant organisms may attract not only identifying the optimal conditions for use in practical purposes, but the fundamental laws of lights action on plant organisms. The luminescence level can be considered as indicators of the cellular metabolisms intensity.

The most important of them are methods of spectral analysis, which allow studying the physicochemical processes that directly take place in the living cell and its organoids. The possibilities of spectral analysis are primarily associated with the circumstance that many molecules perform as a part of the functional mechanisms of cells that possess very characteristic absorption spectra and luminescence. In some cases, these spectral characteristics exposed significant changes, reflecting those changes in the structure of given molecules and its environment, which serve the physicochemical basis of biological function. Thus, the study of luminescent characteristics of plant organisms is particularly relevant due to the fact, that luminescent characteristics of wheat seeds can provide information about their physiological states and properties.

This paper presents the results of study of the influence of laser radiation on wheat seeds spectral-luminescent properties and photo-induced reactions.

2 Experimental

The selection form of wheat seeds were irradiated in an air-dry state. Irradiation of wheat seeds with monochromatic radiation was carried out using a continuous semiconductor laser with a generation wave-

length $\lambda_{\text{gen}} = 650$ nm. The density of radiation power in working area is 2.3 mW. The radiation power density was recorded using a measuring instrument IKT-1N laser radiation meter. The irradiation exposure times of wheat seeds were 10 to 900 seconds.

Registration of excitation and fluorescence spectra of the samples were performed by spectrometer SM2203 (Solar). The excitation and fluorescence spectra of wheat seeds were measured in holders for solid samples. The relative error of spectral measurements on spectrophotometer CM2203 does not exceed 2 %. Measurement accuracy of absorption spectra is ± 2 nm, and measurement accuracy of fluorescence spectra is ± 1 nm.

The luminescence decay kinetics of wheat seeds were measured on a pulsed spectrofluorometric with picoseconds resolution and recording in the time-correlated photon-counting mode. Fluorescence of the samples were excited using a pulsed semiconductor laser with generation wavelength $\lambda_{\text{gen}} = 488$ nm with pulse duration at half-height $\tau = 40$ ps.

For evaluation of the germination of seeds, they were germinated in 50 pieces in triplicate on moistened 2-ply filter paper in Petri dishes at room temperature in the climate chamber. Wheat seeds were considered germinated, if it had a sprout and root, more than 1 cm and there were no signs of infection. Control and irradiated seeds were kept at the same constant temperature and humidity. The study of germination and seed sprout energy was carried out according to the methodological instructions of M.S. Zorina and S.P. Kabanov [8].

3 Results and discussion

Figure 1 demonstrates the excitation and luminescence spectra. It can be seen from the figure that the excitation spectrum intensity has a maximum at a wavelength of $\lambda = 436$ nm. The photo-excitation of wheat seeds luminescence was carried out at a wavelength λ equal to 440 nm. The wheat seeds luminescence spectrum has a intensity maximum at a wavelength $\lambda_{\text{max}} = 505$ nm, and half width of spectrum $\Delta\lambda_{\frac{emiss}{2}} = 72$ nm.

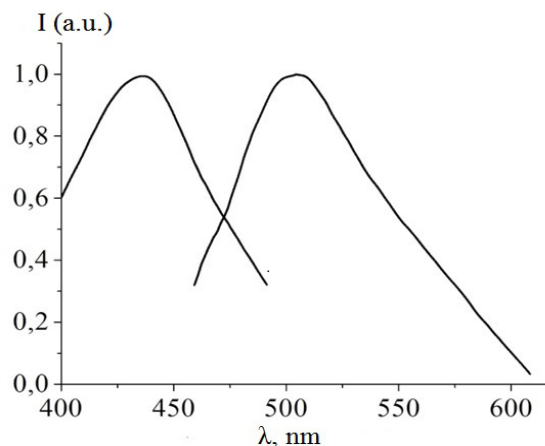


Figure 1. Wheat seeds excitation and luminescence spectra

Figure 2 demonstrates the dependence of wheat seeds emission intensity from various duration exposures by laser radiation. It can be seen from the figure that the emission intensity increased when photo excitation of the wheat seeds was observed. The intensity of wheat seeds luminescence increases to some critical value ($t = 240$ s), and a further increase seeds exposures radiation time leads to a decrease luminescence intensity by 1.5 times. In this case, the maximum position of luminescence bands and its half width does not change (Table). According to the reason of the increase of plant biosystem luminescence intensity is an increase enzymatic reaction rate [9]. However, on prolonged laser radiations exposure, it leads to the decrease of wheat seeds luminescence intensity, which is probably associated with oppressive action of laser radiation.

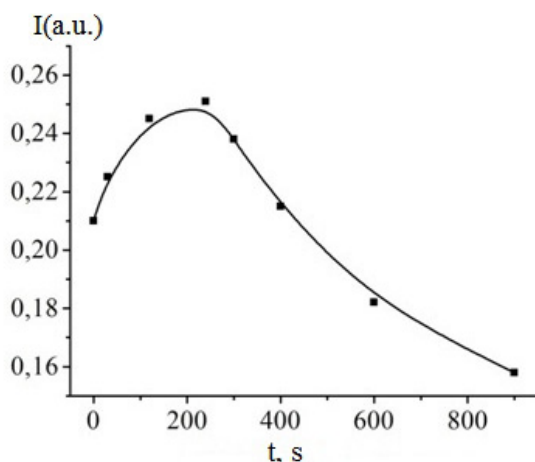


Figure 2. Dependence of wheat seeds emission intensity from laser ($\lambda_{gen} = 650 \text{ nm}$) radiation exposure time

Table

Influence of coherent radiation on wheat seeds luminescence characteristic

Radiations exposure duration time, s	I_{max}^{lum} , o.e.	λ_{max}^{lum} , nm	$\Delta\lambda_{1/2}^{lum}$, nm
0	0,212	505	72
30	0,225	505	72
120	0,245	505	72
240	0,251	505	72
300	0,238	505	72
400	0,215	505	72
600	0,182	505	72
900	0,158	505	72

Measurements of luminescence kinetic characteristics by the time-correlated photon counting method when samples were excited by a diode laser ($\lambda_{gen} = 488 \text{ nm}$, $\tau = 40 \text{ p.sec.}$) showed that the logarithmic decay curves of unirradiated wheat seeds have a non-linear relationship over the entire time range of the measurements. In this case, in kinetics one can distinguish two linear regions with different luminescence lifetime (Fig. 3). The lifetimes of the excited states, obtained by approximating the decay curves by an exponential function, were $\tau_1 = 0.55 \text{ ns}$ and $\tau_2 = 1.65 \text{ ns}$, respectively. After laser radiations exposure on wheat seeds, the luminescence lifetime does not change.

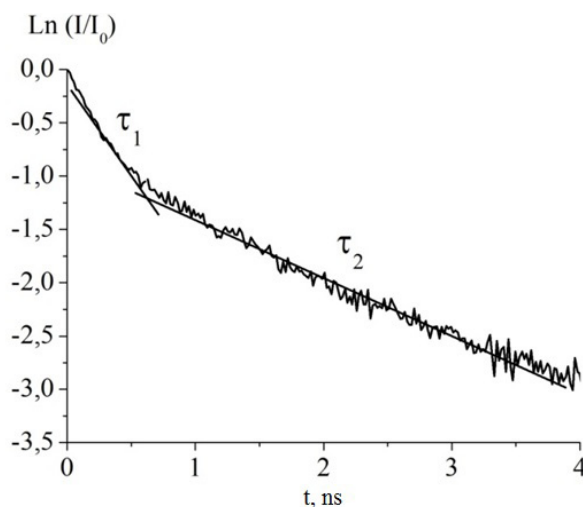
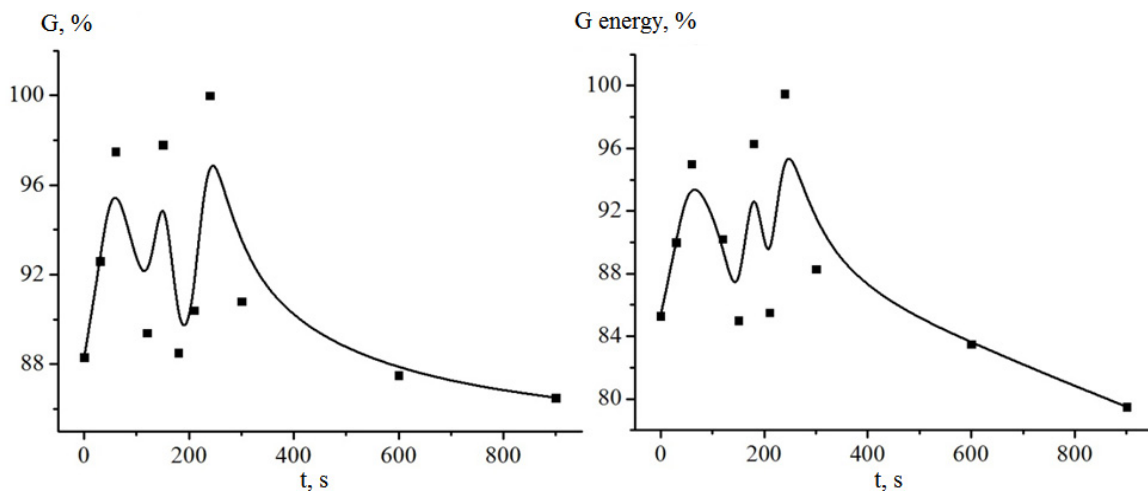


Figure 3. Wheat seeds luminescence kinetics decay

The dependence of wheat seeds germination and sprout energy from laser radiations exposure time duration as illustrated in Figure 4. As it demonstrates that the wheat seeds germination and growth energy from radiation exposure time duration had some extremums. The wheat seeds germination increases with the radiation exposure duration. This mark varies considerably, starting with radiations exposure duration of 30 seconds. The wheat seeds germination and sprout energies maximum value reaches at radiations exposure times of 30, 160, 240 s. In this case, seed germination compared with the control (88.0 %) increased by 12.0 % and amounted to 100.0 % (Fig. 4a). The results showed the similar dependence of germination energy from duration time of irradiation (Fig. 4b). For all curves, the maximum inflection is observed at almost the same radiation exposure time duration. The relative increase in germination energy values also remains, approximately the same.



Picture 4. Dependence of wheat seeds germination and sprout energy from laser radiations exposure time duration

Non-linear responsiveness of wheat seeds from action of coherent red radiation associated with radiations exposure time duration and did not obey dose law of Bunsen-Roscoe. The responsiveness of plant organism violates the law of Bunsen-Roscoe as describes in studies [10, 11]. The following increase of the laser radiations exposure duration times that leads to the decrease in wheat seeds germination and sprout energy. When laser radiations exposure time duration achieved limit value, it decreased the stimulation effect which was associated with saturation and oppressive action to cells metabolism [12, 13].

4 Conclusion

From research results, when wheat seeds irradiated by laser radiation, the luminescence intensity increased. The wheat seeds luminescence intensities maximum was observed in radiations exposure time duration up to 240s. The following increase radiation exposure time duration leads to the decrease of the emissions intensity. In this case, the band limits the position, whereas its half width did not change. The excited states lifetimes were $\tau_1 = 0.55$ ns and $\tau_2 = 1.65$ ns, respectively. When wheat seeds are irradiated, the excited states lifetime does not change. The dependence of biological effect from laser radiation exposure time durations had multimodal form with alternative maximum and minimum of stimulation effect. Wheat seeds were studied at laser radiation exposure times duration up to 240s. In this case, seeds germination compared with the control samples increased by 12.0 %. From experiment results, the analogical dependence of seeds germination energy from laser radiation exposure time duration was observed.

References

- 1 Конеv С.В. Фотобиология / С.В. Конеv, И.Д. Волотовский. — Минск: Изд-во БГУ, 1979. — 384 с.
- 2 Василенко В.Ф. Фоторегуляторное действие инфракрасного излучения на фотоморфогенез и дыхание проростков пшеницы / В.Ф. Василенко // Доклады Академии наук. — 1996. — Т. 347. — № 33. — С. 411–413.
- 3 Будаговский А.В. О способности клеток различать когерентность оптического излучения / А.В. Будаговский // Квантовая электроника. — 2005. — Т. 35. — С. 369–374.
- 4 Hernandez A.C. Laser in agriculture / A.C. Hernandez, P.A. Dominguez, O.A. Cruz, R. Ivanov, C.A. Carballo, B.R. Zepeda // International Agrophysics. — 2010. — № 24. — P. 407–422.

- 5 Zhang X. Ultraweak bioluminescence / X. Zhang, H. Yang // Journal of Shandong Agricultural University. — 2003. — 34(4). — P. 605–608.
- 6 Ramamoorthy V. Induction of systemic resistance by plant growth promoting rhizobacteria in crop plants against pests and disease / V. Ramamoorthy, R. Viswanathan, T. Raguchander // Crop Protection. — 2001. — 20(2). — P. 1–11.
- 7 Tryka S. Effect of moisture treatment on the ultraweak luminescence from imbibing wheat grain / S. Tryka, W. Wozniak // International Agrophysics. — 1998. — 12(3). — P. 127–132.
- 8 Зорина М.С. Определение семенной продуктивности и качества семян интродуцентов / М.С. Зорина, С.П. Кабанов // Методики интродукционных исследований в Казахстане: сб. науч. тр. — Алма-Ата: Наука, 1986. — С. 75–85.
- 9 Загускин С.Л. Лазерная и биоуправляемая квантовая терапия / С.Л. Загускин, С.С. Загускина. — М.: Ассоциация «Квантовая медицина», 2005.
- 10 Юрина Н.П. Светоиндуцируемые стрессовые белки пластид фототрофов / Н.П. Юрина, Д.В. Мокерова, М.С. Одинцова // Физиология растений. — 2013. — Т. 60, № 5. — С. 611–624.
- 11 Будаговский А.В. Реакция растительных организмов на воздействие квазимонохроматического света с различными длительностью, интенсивностью и длиной волны / А.В. Будаговский, Н.В. Соловых, О.Н. Будаговская, И.А. Будаговский // Квантовая электроника. — 2015. Т. — 45. — № 4. — С. 345–350.
- 12 Budagovsky A.V. Principles of action of coherent electromagnetic fields upon living organisms / A.V. Budagovsky // Biophotonics. — 1995. — P. 233–256.
- 13 Тифлова О.А. Бактериальная модель для исследований влияния лазерного излучения на интенсивность клеточного деления / О.А. Тифлова // Радиобиология. — 1993. — Т. 33 (3). — С. 323–328.

А.К. Зейниденов, А.К. Аймуханов, Т.М. Мухаметкали,
М.Ю. Ишмуратова, С.У. Тлеукенова

Лазер сәулесімен сәулелендірілген бидай дәнінің спектрлік-люминесценттік қасиеттерін зерттеу

Бидай дәнін когерентті жарықпен сәулелендіруден кейінгі спектрлік-люминесценттік қасиеті зерттелді. Бидай дәнін монохроматты сәулелендіруге, толқын ұзындық генерациясы $\lambda_{ген} = 650$ нм, үзіліссіз сәуле шығаратын жартылайөткізгішті лазер пайдаланылды. Жұмыс аумағындағы сәулелендіру қуатының тығыздығы 2,3 мВт. Бидай дәнінің қоздыру және люминесценция спектрлері өлшенді. Бидай дәні люминесценциясының қарқындылығы, когерентті сәулелендіруден кейін критикалық мәні артқаны байқалды. Бидай дәнінің жарық шығару қарқыны лазермен сәулелендіру ұзақтығына тәуелді екендігі анықталды. Бидай дәнінің бүршік жаруы мен өсу энергиясы лазерлік сәулелендіру ұзақтығына тәуелді екені зерттелді. Бидай дәнінің люминесценция қарқындылығы бүршік жару және өсу энергиясы деректеріне байланысты.

Кілт сөздер: когерентті сәуле шығару, люминесценция, қоздыру спектрі, сәулелендіру, бидай дәні, бүршік жару, өсу энергиясы.

А.К. Зейниденов, А.К. Аймуханов, Т.М. Мухаметкали,
М.Ю. Ишмуратова, С.У. Тлеукенова

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик семян пшеницы после облучения лазерным излучением

Спектрально-люминесцентные свойства семян пшеницы были исследованы после облучения лазерным излучением. Облучение семян пшеницы монохроматическим излучением проводилось с помощью непрерывного полупроводникового лазера с длиной волны генерации $\lambda_{ген} = 650$ нм. Плотность мощности облучения в рабочей зоне составляла 2,3 мВт. Измерены спектры возбуждения и люминесценции семян пшеницы. Показано, что после облучения семян пшеницы монохроматическим излучением интенсивность люминесценции увеличивается до критического значения. Установлено, что интенсивность излучения семян пшеницы имеет зависимость от длительности лазерного облучения. Также были изучены зависимости всхожести и энергии прорастания семян пшеницы от длительности лазерного облучения. Зависимости интенсивности люминесценции семян пшеницы коррелируют с данными по всхожести и энергии прорастания. Полученные результаты могут быть использованы при лазерной обработке предпосевных семян сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: когерентное излучение, люминесценция, спектр возбуждения, облучение, семена пшеницы, всхожесть, энергия прорастания.

References

- 1 Konev, S.V., & Voltovskii, I.D. (1979). *Photobiologia [Photobiology]*. Minsk [in Russian].
- 2 Vasilenko, V.F. (1996). Fotorehuliatornoe deistvie infrakrasnogo izlucheniia na fotomorfogenez i dykhanie prorstkov pshenitsy [Photoregulatory effect of infrared radiation on photomorphogenesis and respiration of wheat seedlings]. *Doklady Akademii nauk – Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 3, 411–413 [in Russian].
- 3 Budagovski, A.V. (2005). O sposobnosti kletok razlichat koherentnost opticheskogo izlucheniia [On the ability of cells to distinguish the coherence of optical radiation]. *Kvantovaia elektronika – Quantum electronics*, 35, 369–374 [in Russian].
- 4 Hernandez, A.C., Dominguez, P.A., Cruz, O.A., Ivanov, R., Carballo, C.A., & Zepeda, B.R. (2010). Laser in agriculture. *International Agrophysics*, 24, 407–422.
- 5 Zhang, X., & Yang, H. (2003). Ultraweak bioluminescence. *Journal of Shandong Agricultural University*, 34(4), 605–608.
- 6 Ramamoorthy, V., Viswanathan, R., & Raguchander, T. (2001). Induction of systemic resistance by plant growth promoting rhizobacteria in crop plants against pests and disease. *Crop protection*, 20(2), 1–11.
- 7 Tryka, S., & Wozniak, W. (1998). Effect of moisture treatment on the ultraweak luminescence from imbibing wheat grain. *International Agrophysics*, 12(3), 127–132.
- 8 Zorina, M.S., & Kabanov, S.P. (1986). Opredelenie semennoi produktivnosti i kachestva semian introdutsentov [Determination of seed productivity and quality of introduced seeds]. *Metodiki introduktsionnykh issledovani v Kazakhstane – Methods of introduction studies in Kazakhstan*. Alma-Ata: Nauka, 75–85 [in Russian].
- 9 Zaguskin, S.L., & Zaguskina, S.S. (2005). *Lazernaia i bioupravliaemaia kvantovaia terapiia [Laser and biocontrol quantum therapy]*. Moscow: Assotsiatsia «Kvantovaia meditsina» [in Russian].
- 10 Yurina, N.P., Mokerova, D.V., & Odintsova, M.S. (2013). Svetoinduitsiruemye stressovye belki plastid fototrofov [Light-induced stress proteins of phototrophic plastids]. *Fiziologhiia rastenii – Physiological of plants*, 60, 5, 611–624 [in Russian].
- 11 Budagovsky, A.V., Solovykh, N.V., Budahovskaya, O.N., & Budagovski, I.A. (2015). Reaktsia rastitelnykh orhanismov na vozdeistvie kvazimonokhromaticheskogo sveta s razlichnymi dlitelnostiu, intensivnosiu i dlinoi volny [Reaction of plant organisms from influence of quasi-monochromatic light with various of irradiation time, intensity and wavelength]. *Kvantovaia elektronika – Quantum electronics*, 45, 345–350 [in Russian].
- 12 Budagovsky, A.V. (1995). Principles of action of coherent electromagnetic fields upon living organisms. *Biophotonics*, 233–256.
- 13 Tiflova, O.A. (1993). Bakterialnaia model dlia issledovani vliianiia lazernogo izlucheniia na intensivnost kletochnoho deleniia [Bacterial model for studying the effect of laser radiation on the intensity of cell division]. *Radiobiologia – Radiobiology*, 33 (3), 323–328 [in Russian].

С.Г. Карицкая

Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
(E-mail: sv.karitskaya@rambler.ru)

Фотосенсибилизированный синглетный кислород и кислородные комплексы в возникновении и изменении пространственно-неоднородной люминесценции в растворах антрахинона

Основное содержание исследования составляет анализ процессов, приводящих к неоднородной по пространству и времени люминесценции (к так называемым люминесцирующим пространственно-временным структурам), наблюдаемой в видимой области ($\lambda_{\max} = 490$ нм) при ультрафиолетовом (УФ) облучении антрахинона в насыщенных кислородом растворах и в полимерных матрицах. Экспериментально регистрируемая люминесценция приписывается фотопродукту: кетильному радикалу антрахинона, чья концентрация в ходе иницируемых УФ излучением фотохимических реакций периодически возрастает и убывает в различных и разрозненных точках реакционного пространства. В работе обоснована значимость реакции тушения триплетных состояний молекул антрахинона кислородом $O_2(^3\Sigma_g^-)$, обсуждена возможность генерации синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ на больших расстояниях от реакционного центра вследствие переноса электронно-колебательного возбуждения на молекулу растворителя и подчеркнута существенная роль сенсибилизированного синглетного кислорода в перераспределении концентраций реагентов и фотопродуктов. Предложена модель возникновения и развития пространственно-неоднородной люминесценции растворов антрахинона, включающая фотосенсибилизированное образование синглетного кислорода и диффузию кислородных комплексов с молекулами растворителя. Главное достоинство предлагаемой модели, учитывающей возникновение и присутствие именно синглетного кислорода $O_2(^1\Delta_g)$, — возможность не только объяснить экспериментально наблюдаемые эффекты возникновения и развития пространственно-временных структур, но и предсказать условия изменения, характер поведения начальной стадии их развития и конечный результат. Обсуждаемая в работе зависимость феномена от концентрации растворенного кислорода может найти применение в сенсорных приложениях.

Ключевые слова: люминесценция, антрахинон, синглетный кислород, пространственно-временные структуры, кислородные комплексы.

Памяти профессора Ж.С. Акылбаева посвящается.

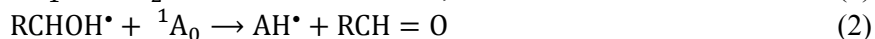
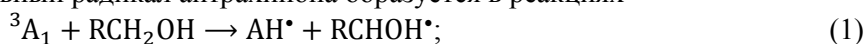
В открытых системах, далеких от равновесия, постоянно обменивающихся энергией с окружающей средой, возникают эффекты кооперативного самосогласования, проявляющиеся в виде возникновения упорядоченных структур из неупорядоченных [1]. Широта возможного применения таких структур объясняет неиссякаемый интерес к проблемам их образования в самых различных по своей природе системах — социальных, экономических, биологических, физических, химических.

Наблюдению пространственно-временных структур (ПВС) в химических системах посвящено значительное количество работ, например [2–8]. При этом большинство схем, определяющих процессы возникновения различного рода ПВС, предполагают многостадийность и содержат химические реакции, в ходе которых одни вещества генерируют люминесцирующий продукт, другие — ингибируют его появление. Компоненты, обуславливающие образование ПВС, могут содержаться в виде исходных веществ в растворах либо появляться как фотопродукты в ходе реакций.

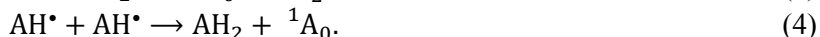
Возникновение неоднородной в пространстве и времени люминесценции наблюдалось при ультрафиолетовом облучении антрахинона в ряде жидких растворов и в полимерных матрицах [8–12]. Появление ПВС в этих растворах сопровождается образованием люминесцирующего фотопродукта (предположительно, кетильного радикала антрахинона), концентрация которого в ходе химических реакций периодически возрастает и убывает в различных и разрозненных точках реакционного пространства. Эволюцию структур характеризуют три этапа развития: индукционный период, «быстрая» и «медленная» стадии. Процессы эволюции ПВС в этих системах являются медленными, а сами образующиеся люминесцирующие структуры имеют макроскопические размеры, что представ-

ляется удобным с точки зрения экспериментального изучения. Было изучено влияние на образование и развитие ПВС таких факторов, как интенсивность и длительность УФ облучения; кратковременное (в течение 2–5 мин) прерывание облучения, свидетельствующее о наличии эффекта памяти о предыстории развития структур; концентрация молекул антрахинона; тип растворителя; толщина облучаемого слоя; граница раздела фаз; скорость потока раствора [8–13]. Показано, что необходимым условием образования ПВС в реакциях, включающих фотохимические стадии, является присутствие растворенного кислорода [6–11]. Так, при УФ-облучении обескислороженных растворов антрахинона различной концентрации практически сразу (менее 0,1 с) регистрируется однородная по пространству и времени люминесценция по всему ходу лазерного луча без дальнейшего образования ПВС; при этом интенсивность свечения возрастает на 1–2 порядка по сравнению с люминесценцией воздушнонасыщенных растворов в зависимости от концентрации сенсибилизатора [8, 9]. Кроме того, в облучаемой ультрафиолетом зоне воздушнонасыщенных растворов антрахинона скачкообразно появляются участки с механизмом превращений, характерных для деаэрированных растворов.

Схема многостадийного процесса, включающего радикальные реакции с растворенным кислородом для спиртовых растворов антрахинона, приведена в [9]. В соответствии с этой схемой ответственный за люминесценцию кетильный радикал антрахинона образуется в реакциях



и ингибируется в ходе реакций



Здесь 1A_0 и 3A_1 — соответственно синглетное и триплетное состояния антрахинона; RCH_2OH — спирт; AN^{\bullet} — кетильный радикал антрахинона (люминесцирующий фотопродукт); $RCHON^{\bullet}$ — радикал спирта; HO_2^{\bullet} — гидропероксильный радикал; $RCH=O$ — альдегид (в случае изопропанола — ацетон); AN_2 — гидрохинонная форма антрахинона.

Согласно Теренину, реакциями радикала AN^{\bullet} с HO_2^{\bullet} с пероксидным (перекисным) радикалом

спирта $RCH \begin{matrix} \text{ОН} \\ \diagup \\ \text{О} - \text{О}^{\bullet} \end{matrix}$ и его рекомбинацией с радикалом спирта $RCHON^{\bullet}$ можно пренебречь по сравнению с быстрой реакцией AN^{\bullet} с O_2 (реакция 3) [14].

В неспиртовых растворах (C_6H_6 , CCl_4) образование фотопродукта, наблюдаемое в экспериментах, в виде кетильных радикалов антрахинона AN^{\bullet} по схеме отрыва атома водорода от молекулы спирта и присоединение его к молекуле антрахинона невозможно. Кетильный радикал AN^{\bullet} в таких растворителях образуется по иной схеме:



Первичным фотохимическим процессом в этом случае является взаимодействие возбужденной молекулы антрахинона с невозбужденной, что приводит к образованию кетильного радикала AN^{\bullet} и радикала антрахинона A^{\bullet} , образующегося в результате отрыва атома водорода от молекулы антрахинона. Аналогичные реакции были установлены для бензофенона с бензолом и ароматическими углеводородными растворителями [15, 16].

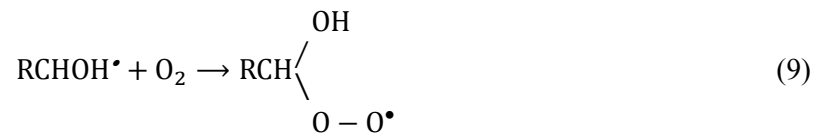
Согласно указанной схеме, молекулы кислорода способны дезактивировать возбужденные триплетные молекулы антрахинона, переводя их в основное состояние. А.Н. Теренин [14] указывает на это, но в приведенной им схеме реакций в растворах антрахинона в изопропаноле в присутствии кислорода реакцию тушения триплетного антрахинона кислородом не записывает. О.В. Зиньковская [6] при изучении фоторасслоения в растворах акридина приводит такую реакцию, но не рассматривает ее при анализе процессов образования и развития ПВС. В [8] отмечается значимость процесса тушения кислородом триплетных состояний антрахинона, но не указывается, какой кислород получается в результате дезактивации триплет-триплетной пары. Между тем известно [17], что при тушении триплетного состояния красителей в растворах генерируется именно синглетный кислород $O_2({}^1\Delta_g)$, при-

чем для подавляющего большинства сенсibilизаторов практически каждая молекула красителя при тушении генерирует молекулу синглетного кислорода.

Приведенная в [9] совокупность реакций, в отличие от представленных ранее, не исключает участие синглетного кислорода, который может генерироваться в ходе реакции



и в дальнейшем взаимодействовать с радикалами в реакции (3) и реакции

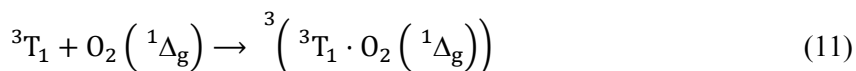


Принципиальная особенность реакции (8) заключается в том, что в растворе в результате протекания этого процесса образуется именно синглетный кислород. При участии синглетного кислорода реакции (3) и (9) становятся разрешенными по спину и должны протекать более эффективно с возбужденной частицей, коей является $O_2({}^1\Delta_g)$, по сравнению с реакцией взаимодействия с триплетным (инертным) кислородом $O_2({}^3\Sigma_g^-)$.

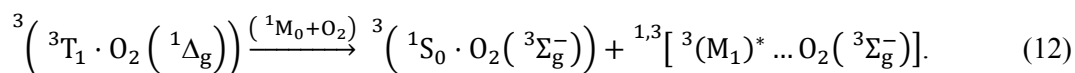
Известно, что для многих растворителей (включая метиловый и изопропиловый спирты) триплетное состояние экспериментально не обнаружено. Предполагается, что оно является отталкивающим и может не проявляться в спектрах поглощения и излучения. Тем не менее, на них может передаваться энергия внутри двойных или тройных комплексов, содержащих кислород [18].

Если существование кислородных комплексов с невозбужденным растворителем является в настоящее время неоспоримым фактом (работы А.П.Лосева и др., Институт атомной и молекулярной физики, г. Минск), то предположение о существовании комплексов с триплетным растворителем, возникающих в растворах в процессе переноса энергии, является необходимым допущением, позволяющим интерпретировать экспериментальные факты.

Возникновение малоустойчивых комплексов — триплетная молекула метилового спирта и триплетная молекула кислорода, синглетный кислород и метиловый спирт в основном состоянии — отмечалось в [18]. В этой работе изучались изменения запрещенного излучательного ${}^3T_1 \rightarrow {}^1S_0$ перехода в комплексе кислород–спирт и зависимость различных индуцированных в процессе столкновений излучательных переходов от геометрии столкновения партнеров. В [18] обсуждается возможность переноса энергии к триплетному состоянию растворителя от триплетного сенсibilизатора, связанного в комплексе с синглетным кислородом. Такие комплексы могут возникать в результате вторичных реакций. На первой стадии молекула сенсibilизатора 1S_0 поглощает энергию и переходит в возбужденное триплетное состояние 3T_1 . При повторном столкновении триплетная молекула сенсibilизатора образует комплекс с синглетной молекулой кислорода:



и в дальнейшем такой комплекс может дезактивироваться, передавая энергию молекуле М растворителя по схеме

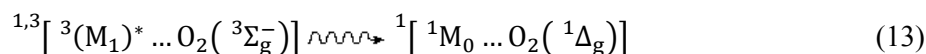


Эффективность слияния ${}^3T_1 \cdot O_2 ({}^1\Delta_g)$ обсуждалась в работе [19], а на возможность существования относительно устойчивых кислородных комплексов растворителей указывают экспериментальные данные [20], объяснить которые невозможно без признания данного факта. Существование комплексов электронно- и колебательно возбужденного растворителя с кислородом заведомо отвергать нельзя. На продолжительное время существования структур с возбужденным колебательным состоянием указывал А.И. Бурштейн [21].

Таким образом, нельзя исключить, что, наряду с возникновением синглетного кислорода в процессе тушения триплетных состояний антрахинона триплетным кислородом, возможна реакция переноса энергии, в ходе которой контактный кислородный комплекс растворителя поглощает энергию

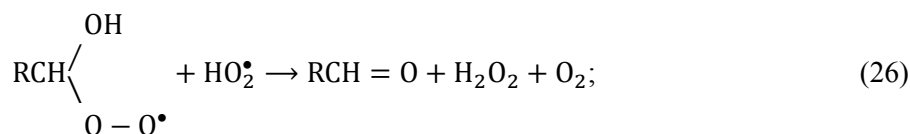
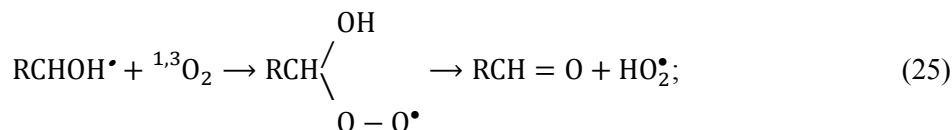
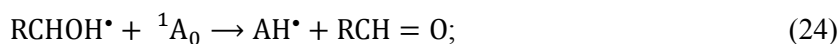
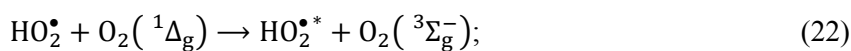
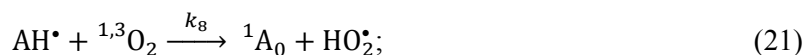
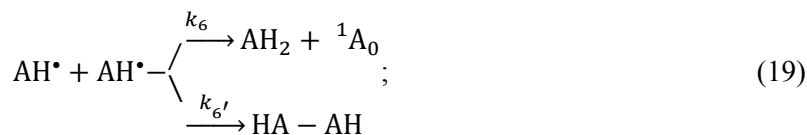
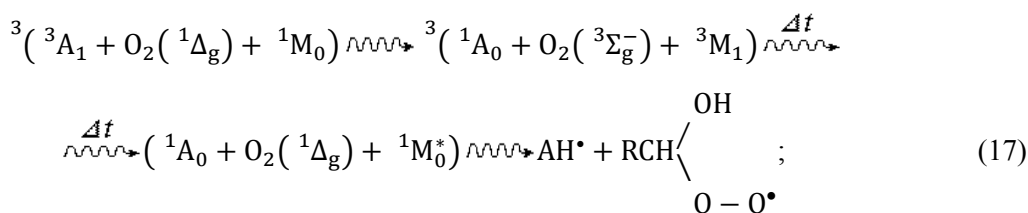
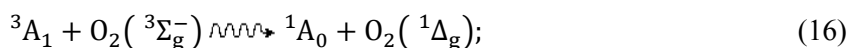
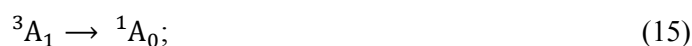
(даже если энергия его образования равна нулю) и переходит в возбужденное состояние с последующим переносом энергии на растворитель.

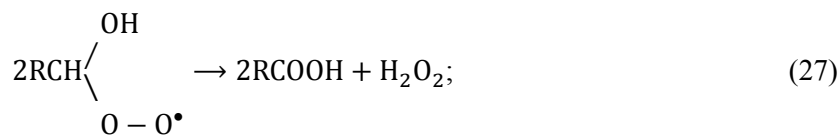
Мы полагаем, что именно дальнейшая дезактивация триплетного состояния растворителя по схеме



позволяет объяснить генерацию синглетного кислорода через определенный промежуток времени в новых точках макроскопического реакционного пространства раствора и его влияние на формирование ПВС. Время жизни синглетного кислорода в жидких растворах может составлять от нескольких единиц до нескольких десятков микросекунд [18]. За это время возбужденные состояния растворителя могут осуществить сотни столкновений и преодолеть в растворе, в процессе диффузии, достаточно большие расстояния (десятки, сотни ангстрем).

Если учесть реакции, приводящие к возникновению кетильного радикала в неспиртовых растворах антрахинона, и реакции, в результате которых концентрации антрахинона и AH^\bullet изменяются и зависят от концентрации кислорода в растворе, то кинетическая схема, описывающая процессы возникновения и развития ПВС, может быть записана следующим образом:





где $HA-AH$ — фотопинакон; 1M_0 и 3M_1 — соответственно невозбужденная и возбужденная молекулы спирта; $RCH=O$ — альдегид (в случае изопропанола — ацетон); Δt — время. Указанные константы скоростей реакций имеют следующие значения: $k_6=10^5 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [18], $k_7 \approx 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [9], $k_8 = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [18] (определяется диффузией кислорода и $k_8 \rightarrow 0$ при $[\text{O}_2] \rightarrow 0$ [9]), $k_{10} = 3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [18], $k_5 \ll k_7$ и $k_6 + k_6 \approx 10^9 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ [9].

Рассматриваемая схема, в отличие от предложенных ранее [9, 14], дополнена реакциями (16–20, 22). Среди них ключевой реакцией, позволяющей прогнозировать появление ПВС в растворах антрахинона, на наш взгляд, является реакция (17), включающая в себя как перенос энергии, так и химические взаимодействия.

Совокупность реакций (14–28) можно разбить на три характерные стадии (группы), позволяющие на качественном уровне проанализировать появление и развитие ПВС в спиртовых растворах антрахинона в зависимости от соотношения начальных концентраций антрахинона 1A_0 и синглетного кислорода ${}^1\text{O}_2$.

Стадия 1: реакции (14–17). В ходе реакций (14–16) при непрерывном УФ освещении спиртовых растворов антрахинона накапливается синглетный кислород $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$ до полного исчезновения растворенного триплетного кислорода $\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$, концентрация которого в растворе может составлять, в зависимости от начальных условий эксперимента, $10^{-6} \div 10^{-3}$ моль/л.

Реакция (17) свидетельствует об участии триплетных молекул растворителя в процессах диссипации энергии. Поскольку перераспределение энергии внутри комплекса происходит гораздо быстрее протекания химических реакций, то вероятность образования комплекса, включающего триплетное

состояние растворителя, выше вероятности образования перекисного радикала $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array}$ (реакции

17,23,25). Перекисный радикал спирта образуется спустя время Δt , обусловленное диффузией такого комплекса в растворе, приводящей к перераспределению люминесцирующего фотопродукта.

Постулируя этот процесс, мы фактически возвращаемся к модели моль-оксида, предложенной в 1935 г. Шенбергом, развитой Шенком и дополненной идеей Каутского об окислении молекул красителей синглетным кислородом, с той лишь принципиальной разницей, что в процессе диффузии не синглетный кислород преодолевает значительные расстояния (порядка 1–5 нм), а триплетная молекула растворителя 3M_1 , которая, связываясь с молекулой триплетного кислорода в процессе столкновения, образует слабый комплекс ${}^3M_1 \dots \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$, называемый Шенбергом моль-оксидом. В дальнейшем этот комплекс может либо распасться, генерируя радикалы спирта, либо дезактивироваться, генерируя вновь синглетный кислород на значительном расстоянии от триплетной молекулы сенсibilизатора. Не исключена передача энергии возбуждения от одной молекулы растворителя другой в комплексе столкновения ${}^3M_1 \dots \text{O}_2({}^3\Sigma_g^-)$ по экситонному механизму.

Образовавшийся синглетный кислород в дальнейшем участвует в процессах окисления (модель Каутского). Если концентрация антрахинона в растворе на порядок и более превышает концентрацию растворенного кислорода, то даже после передачи энергии каждой молекуле триплетного кислорода от возбужденных молекул антрахинона в растворе останется значительное количество триплетного сенсibilизатора. Именно на этом основании реакцией (16) можно пренебречь в случае малых концентраций растворенного кислорода ($10^{-5} - 10^{-7}$ моль/л) и в случае больших концентраций антрахинона ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л).

Учет реакции (17) в кинетической схеме образования ПВС в растворах позволяет объяснить экспериментально наблюдаемое пороговое значение интенсивности энергии возбуждения [6, 7, 9], ниже которого фиксируется однородная по пространству и времени слабая люминесценция растворов без образования ПВС. По-видимому, не случайно это значение энергии совпадает с энергией, необходимой для возбуждения комплекса $({}^3A_1 \dots \text{O}_2({}^1\Delta_g)) \rightleftharpoons (\text{O}_2({}^3\Sigma_g^-) \dots {}^3M_1)$.

Стадия 2: реакции (18–20). На последующих стадиях процесса генерируются люминесцирующий фотопродукт АН^\bullet , радикал антрахинона А^\bullet , образующийся в результате отрыва атома водорода от молекулы антрахинона, и гидрохинонная форма антрахинона АН_2 . На этом этапе в каждом последующем цикле из трех реакций (18–20) за время, равное времени жизни комплексов $[\text{}^3\text{M}_1 \dots \text{O}_2(\text{}^3\Sigma_g^-)]$ и $[\text{}^1\text{M}_0 \dots \text{O}_2(\text{}^1\Delta_g)]$, происходит дальнейшее уменьшение количества триплетного антрахинона и накопление первичного фотопродукта АН^\bullet .

В частности, простой расчет показывает, что при концентрациях антрахинона и кислорода соответственно $[\text{А}] = 10^{-3}$ и $[\text{}^3\text{O}_2] = 10^{-4}$ моль/л в результате реакций (14–17) образуется $[\text{}^1\text{O}_2] = 10^{-4}$, $[\text{}^1\text{A}_0] = 10^{-4}$ моль/л и остается $[\text{}^3\text{A}_1] = 8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В процессе реакций (18–20) генерируются радикалы АН^\bullet , концентрация которых равна

$$[\text{АН}^\bullet] = 10^{-4}(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots + \frac{1}{n}),$$

где n — количество циклов реакций (18–20). Выражение в скобках представляет собой геометрическую прогрессию, сумма членов которой при $n \rightarrow \infty$ равна 2. Следовательно, после протекания реакций (14–20) концентрации станут следующими: $[\text{}^3\text{A}_1] = 6 \cdot 10^{-4}$; $[\text{АН}^\bullet] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{А}^\bullet] = 10^{-4}$; $[\text{АН}_2] = 10^{-4}$;

$$[\text{}^1\text{A}_0] = 10^{-4}, [\text{}^1\text{O}_2] = 10^{-4}, [\text{}^3\text{O}_2] = 0 \text{ и } \left[\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array} \right] = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Учет экзотермической реакции (20) при условии, что константа скорости рекомбинации двух радикалов АН^\bullet (19) выше, чем константа скорости их образования ($k_6 + k_6' > k_7$), позволяет понять постепенное уменьшение концентрации $\text{}^3\text{A}_1$ и интенсивное накопление тепла по ходу лазерного луча. В эксперименте это приводит к выплеску люминесцирующего продукта из данной локальной области в направлении, перпендикулярном к первичной люминесцирующей зоне, и расслоению последней под влиянием диффузии и градиента температур [10, рис. 1].

Стадия 3: реакции (21–28). Классическая кинетическая схема образования фотопродукта в спиртовых растворах антрахинона [14] не позволяет наращивать концентрацию кислорода относительно исходной. Приведенная выше совокупность реакций этой группы свидетельствует о том, что кислород может восстановиться в реакциях (26) и (28). Вместе с тем, само образование исходного пероксидного радикала, являющегося источником регенерации кислорода в (26), уже требует взаимодействия кислорода и радикала спирта (25, первая часть реакции). В результате же возможной рекомбинации двух радикалов НО_2^\bullet (28) порождается лишь одна молекула кислорода. Таким образом, исходная концентрация кислорода может только убывать. Принимая во внимание реакцию (17), можно объяснить исчезновение первоначально растворенного кислорода $\text{O}_2(\text{}^3\Sigma_g^-)$ в растворе и генерацию

промежуточного продукта $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array}$, чья концентрация окажется равной исходной концентрации растворенного кислорода.

В процессе разложения этого радикала (вторая часть реакции 25) генерируются радикалы НО_2^\bullet с последующим образованием кислорода (28). Даже если предположить, что скорость реакции разложения пероксидного радикала спирта во много раз превышает скорость других реакций с участием этого промежуточного продукта, то полное его разложение сгенерирует НО_2^\bullet в количестве, не превы-

шающем концентрацию исходного $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} - \text{O}^\bullet \end{array}$ или, что то же, концентрацию исходного растворенного кислорода, и, согласно реакции (28), концентрация вновь образовавшегося кислорода будет как минимум вдвое меньше исходной.

Учет реакций (21) и (27) позволяет спрогнозировать уменьшение концентрации растворенного кислорода почти в 6 раз, в то время как концентрация антрахинона в каждом цикле уменьшается лишь в 3 раза. При этом понижение концентрации кислорода за счет фотохимических реакций происходит быстрее, чем выравнивание концентраций за счет диффузии в слое и транспорте кислорода в раствор через границу раздела раствор — газ. В момент, когда концентрация синглетного кислорода в данной локальной области становится равной нулю, ПВС в рассматриваемой области исчезают, и

происходит скачкообразный переход к механизму превращений, характерному для деаэрированных растворов.

В дальнейшем, в ходе второго этапа, старт которого начинается с новых уменьшенных концентраций A_0 и O_2 , но в присутствии AN_2 , весь процесс возникновения и развития ПВС повторяется. Поскольку в каждом из этих этапов наблюдается колебание концентраций кислорода и фотопродукта, то интенсивность люминесценции и форма локальных зон будут изменяться.

После нескольких продолжительных этапов, в ходе которых антрахинон [1A_0] и кислород [3O_2] восстанавливаются в меньших количествах по сравнению с предыдущим этапом, антрахинон так же, как и кислород постепенно исчезает ($[^1A_0]_n \rightarrow 0$ и $[O_2]_n \rightarrow 0$). Экспериментально в результате продолжительного (3–5 ч., в зависимости от толщины образца) УФ облучения раствора наблюдается «срастание» разрозненных мелких люминесцирующих зон, и по всему ходу лазерного луча регистрируется однородная люминесценция.

Вследствие того, что скорость уменьшения концентрации кислорода [O_2] выше скорости уменьшения концентрации антрахинона [1A_0] и скорости диффундирования кислорода из внешней среды, в процессе возникновения и развития ПВС реализуются следующие четыре ситуации.

1. *Деаэрированный раствор.* Отсутствие реакций (16, 17, 21, 22, 25-28) и образование люминесцирующего фотопродукта AN^* в результате реакций (18, 20, 23, 24) объясняет экспериментально наблюдаемое при УФ-облучении обескислороженных растворов практически мгновенное возникновение однородной по пространству и времени зеленой люминесценции, приписываемой кетильному радикалу антрахинона, без образования ПВС [8, 9]. Протекание реакции (19) фотовосстановления кетона до гидрохинонной формы приводит к деструкции кетильного радикала, сопровождающейся на опыте обесцвечиванием длительно облучаемого раствора и деформацией спектров поглощения и люминесценции [9, рис. 3.9].

2. *Концентрация молекул кислорода в растворе много меньше концентрации антрахинона.* Молекул кислорода настолько мало, что преобладают условия предыдущего случая ($I, [O_2]=0$). ПВС будут наблюдаться только в том случае, если молекул кислорода окажется достаточно, чтобы осуществился хотя бы один этап, состоящий из нескольких циклов, после которого концентрация кислорода станет меньше настолько, что его будет недостаточно для осуществления очередного этапа. Именно этим можно объяснить экспериментально наблюдаемое резкое сокращение индукционного периода возникновения ПВС при уменьшении концентрации растворенного кислорода и наличие пороговой концентрации кислорода, ниже которой ПВС не наблюдаются [8, 9, 11].

3. *Концентрация растворенного кислорода соизмерима или незначительно меньше концентрации антрахинона.* В этом случае 40 % триплетных молекул антрахинона израсходуется на первых двух стадиях (реакции 14–17, 18–20) и образуется 30% AN^* , кислород «выгорит»: [$^1,^3O_2$]=0, а концентрация пероксидных радикалов спирта станет равной начальной концентрации триплетного кислорода. Реакции (21) и (22) в этом случае можно исключить из кинетической схемы так же, как и первую часть реакции (25). Вторая часть (25) даст соответствующую концентрацию радикалов $[HO_2^*]$, которые в дальнейшем (28) сгенерируют 3O_2 с концентрацией, в 6 раз меньшей концентрации предыдущего этапа. Оставшиеся 60 % триплетных молекул антрахинона участвуют в реакциях (23, 24). Существенным является то, что в процессе реакции (17) генерируется не только фотопродукт AN^* , но и пе-

роксидный радикал спирта $RCH \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ O - O^* \end{matrix}$, концентрация которого составляет 10^{-4} моль/л. Именно раз-

ложение этого соединения (реакция 28) обеспечивает регенерацию пусть даже незначительного количества молекул исчезнувшего кислорода ($\sim 10^{-6}$ моль/л) и появление минимального количества радикала HO_2^* (реакции 25, 26, 28). Это приводит к нарастанию концентрации HO_2^* в процессе реакции (21), только теперь включившейся в процесс. Простые вычисления показывают, что в дальнейшем цикл из реакций (19, 21, 28) позволит нарастить концентрацию $[A_0] \approx [AN_2]$ и концентрацию кислорода [O_2] до значений

$$\frac{[A_0]_{нач}}{[A_0]_{конеч}} \cong 3; \quad \frac{[O_2]_{нач}}{[O_2]_{конеч}} \cong 6.$$

Впоследствии начнется второй этап, старт которого реализуется с новых, уменьшенных концентраций A_0 и O_2 , но в присутствии AH_2 , что позволяет, исходя из реакции (20), получить $[AH^*]=2[AH_2]$, весь процесс повторится.

Поскольку в каждом из этих циклов происходит колебание концентраций кислорода и фотопродукта, то люминесцирующие области будут появляться в начале каждого цикла и исчезать к концу цикла, чтобы вновь появиться в начале следующего. Индукционный период в этом случае будет обусловлен не только интенсивностью лазерного излучения [9, 12] и накоплением радикалов спирта

$RCHOH^*$, но и накоплением перекисных радикалов $RCH\begin{matrix} OH \\ | \\ O - O^* \end{matrix}$ и первоначальной концентрацией

AH^* (реакция 17).

Развитие люминесцирующих зон связано с накоплением AH^* в ходе реакции (23), а их сохранение лимитируется одной из реакций (21, 25–28). После продолжительного времени, включающего несколько больших этапов, концентрация синглетного кислорода (как и триплетного) стремится к нулю, и процесс протекает как выше рассмотренный предельный случай 2 (когда $[O_2] \ll [A_0]$).

Очевидно, что при снижении интенсивности лазерного облучения индукционный период времени возникновения ПВС растет [12], поскольку чем меньшее количество квантов света поглощено раствором, тем меньше образуется триплетных молекул антрахинона 3A_1 , следовательно, тем меньше синглетного кислорода. Поэтому скорость реакции образования первичного фотопродукта AH^* и пероксидного радикала спирта (17) упадет. Концентрация кетильного радикала AH^* в единицу времени сократится, что приведет к снижению яркости первичной люминесцирующей зоны. Аналогичное уменьшение яркости первичной люминесцирующей зоны произойдет и при уменьшении концентрации 1A_0 , что согласуется с экспериментом. Затем первичная зона должна будет разрастаться в результате инициирования реакций (23–28). Поскольку передача энергии от 3A_1 к $O_2(^3\Sigma_g^-)$ происходит за время порядка $10^{-6} \div 10^{-9}$ с, то время протекания реакций (23–28) должно быть много больше, чем время протекания реакций (14–17).

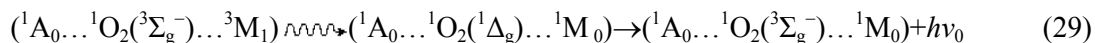
4. *Концентрация молекул кислорода преобладает над концентрацией антрахинона.* Здесь, в зависимости от исходной концентрации молекул антрахинона в растворе, возможны два альтернативных варианта:

а) *насыщенные растворы антрахинона*, $[A] \geq 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В результате реакций (14–17) выгорает весь триплетный антрахинон. Количество образовавшегося фотопродукта AH^* будет равно первоначальной концентрации триплетных молекул 3A_1 . Отсутствие триплетного антрахинона и избышек кислорода приведут к инициированию реакций (21, 22, 25 (вторая часть), 27, 28). Реакции (18, 20, 23–25 (первая часть)) будут заторможены. Это приведет к постепенному уменьшению концентраций 1A_0 и O_2 до тех пор, пока полученная в последующем цикле концентрация кислорода не сравняется с концентрацией антрахинона. Далее процесс будет развиваться по схеме случая 3 (когда $[O_2] < [A_0]$ или $[O_2] \approx [A_0]$). В течение всего этого периода будут наблюдаться ПВС с различным распределением интенсивности и формы по всему облучаемому пространству. При дальнейшем УФ-облучении ПВС исчезают и образуется единая, равномерно люминесцирующая область, что свидетельствует об уменьшении концентрации молекул кислорода в реакционной зоне с большей скоростью, чем уменьшение концентрации молекул антрахинона. После длительного воздействия УФ излучения на раствор люминесценция исчезает и не появляется при повторном облучении, что указывает на полное расходование исходного сенсибилизатора, подтверждаемое экспериментальными данными [9], фиксирующими деструкцию фотопродукта;

б) *низкоконцентрированные растворы антрахинона*, $[A_0] < 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В этом случае молекул антрахинона будет недостаточно для прохождения даже одного периода и визуально будет наблюдаться слабо люминесцирующая зона по всему ходу лазерного луча без образования ПВС [8, 9, 12].

Известно, что интенсивность люминесценции синглетного кислорода в ацетоне очень мала. В воде такую люминесценцию наблюдать не удастся [22], в связи с тем, что энергия возбуждения быстро рассеивается на колебательные моды растворителя [23]. Интенсивность люминесценции синглетного кислорода в четыреххлористом углероде максимальна по сравнению с другими растворителями. По-видимому, этим можно объяснить отсутствие визуального наблюдения ПВС в растворах антрахинона в ацетоне и четыреххлористом углероде.

Для растворов антрахинона в бензоле (и толуоле) порогового значения энергии возбуждения лазером, вероятно, будет достаточно для образования АН^{*}: $E_{\text{бензола}}^{\Gamma} = 3,66 \text{ eV} (29510 \text{ см}^{-1})$ [24], но излучательная дезактивация синглетного кислорода



во много раз быстрее, чем его взаимодействие с бензолом (M — молекула растворителя, в данной реакции — молекула бензола). Вследствие этого распространение люминесцирующей зоны в глубь раствора не наблюдается. Возможно, что для этих растворителей вторая и третья стадии эволюции ПВС могли бы наблюдаться в присутствии катализаторов, ускоряющих реакцию ${}^1\text{O}_2({}^1\Delta_g) + M$, или в областях раствора, где синглетный кислород будет удерживаться (например, на границе раздела твердое тело—жидкость). Этим и можно объяснить появление люминесцирующих зон и на поверхности цилиндра, закрепленного в кювете с раствором антрахинона в бензоле (толуоле), и на границе поверхности стекло—раствор. Поскольку важным является наличие самой поверхности раздела фаз, а не химический состав твердого тела, то это объясняет независимость наблюдаемого эффекта от состава инородного тела в растворах бензола и толуола [9,10].

Проведенный на основе литературных и экспериментальных данных качественный анализ механизма образования неоднородной люминесценции облучаемых ультрафиолетом растворов антрахинона позволил обосновать:

- значимость реакции тушения возбужденных состояний антрахинона кислородом, в ходе которой генерируется синглетный кислород;
- возможность образования синглетного кислорода на больших расстояниях от реакционного центра вследствие переноса электронно-колебательного возбуждения на молекулу растворителя;
- существенное влияние синглетного кислорода на тушение люминесценции фотопродукта.

Таким образом, образование синглетного кислорода $\text{O}_2({}^1\Delta_g)$, а также диффузия синглетного кислорода и/или кислородных комплексов, которые затем генерируют синглетный кислород в различных точках реакционного пространства, определяют появление и развитие неоднородной люминесценции в спиртовых растворах антрахинона. Для окончательного подтверждения правильности высказанных предположений необходимо проведение квантово-химических расчетов, позволяющих на цифровом материале отразить соотношение констант скоростей отдельных реакций.

Характерная особенность люминесцирующих ПВС, обсуждаемая в работе, — зависимость от наличия и концентрации растворенного кислорода — может найти применение в сенсорных приложениях.

Список литературы

- 1 Haken H. Self-organization / H. Haken. Scholarpedia. — 2008. — Vol. 3(8):1401. [Electronic resource]. — Access mode: <http://www.scholarpedia.org/article/Self-organization>.
- 2 Beck M.T. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions / M.T. Beck, & Z.B. Varadi // Nature Physical Science. — 1972. — Vol. 235(53). — P. 15–16.
- 3 Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания / А.М. Жаботинский. — М.: Наука, 1974. — 178 с.
- 4 Yamazaki I. Oscillatory behavior in photoreaction of 1,5-naphthyridine in cyclohexane solution / I. Yamazaki, M. Fujita, H. Baba. Photochemistry and Photobiology. — 1976. — Vol. 23(1). — P. 69–70.
- 5 Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. — М.: Мир, 1979. — 512 с.
- 6 Зиньковская О.В. Фоторасслоение в тонких слоях растворов акридина: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – «Физическая химия» / О.В. Зиньковская. — М., 1983. — 150 с.
- 7 Виноградов Л.З. Образование и люминесценция пространственно-временных структур при протекании фотохимических реакций в растворах органических соединений / Л.З. Виноградов, А.А. Крашенинников, А.В. Шабли // Оптика и спектр. — 1990. — Т. 68. В.6. — С. 1399–1402.
- 8 Акылбаев Ж.С. Люминесцирующие пространственно-временные структуры в концентрированных растворах антрахинона / Ж.С. Акылбаев, С.Г. Карицкая, Г.А. Кецле, С.Г. Пономарев // Изв. НАН РК. — 1994. — Т. 2. — С. 63–69.
- 9 Карицкая С.Г. Диагностика полей температур и скоростей люминесцентными методами: дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» / С.Г. Карицкая. — М., 1997. — 166 с.
- 10 Карицкая С.Г. Люминесценция структур, образующихся в водно-спиртовых растворах антрахинона / С.Г. Карицкая // Журн. прикл. спектр. — 2003. — 70, № 2. — С. 237–240.
- 11 Карицкая С.Г. Математическое моделирование процессов фотоиндуцированных неустойчивостей в растворах антрахинона / С. Г. Карицкая // В мире научных открытий. Сер. «Математика. Механика. Информатика». — 2013. — № 2.1(38). — С. 141–154.

- 12 Karitskaya S.G. An induction period in the formation of the dissipative structures in solutions of anthraquinone / S.G. Karitskaya, S. Ponomarev // International Journal of Advanced and Applied Sciences. — 2017. — Vol. 4(5). — P. 91–93.
- 13 Карицкая С.Г. Способ измерения скоростей потоков жидкостей в микроканалах / С.Г. Карицкая, С.Г. Пономарев // Патент на изобретение Российской Федерации: МПК G01N 21/64 (2006.01). — № RU 2620985 / Заявл. 24.02.2016; Опубл. 30.05.2017, Булл. № 16.
- 14 Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и органических соединений / А.Н. Теренин. — Л.: Наука, 1967. — 616 с.
- 15 Schuster D.I. Photochemistry of ketones in solution. XXXVIII. On the mechanism for photoreduction of benzophenone in benzene. Evidence for self-quenching of benzophenone triplets in solution and for H-abstraction from benzophenone ground state / D.I. Schuster, T.M. Weil // J. Am. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95 (12). — P. 4091–4097.
- 16 Davidson R.S. Photoreduction of benzophenone in aromatic hydrocarbon solvents / R.S. Davidson, R. Wilson // Mol. Photochem. — 1974. — Vol. 6(2). — P. 231–234.
- 17 Красновский А.А. Люминесценция при фотосенсибилизированном образовании синглетного кислорода в растворах / А.А. Красновский. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. — Л.: Наука, 1982. — С. 32–60.
- 18 Кобзев Г.И. Теоретическое исследование основного и первых возбужденных электронных состояний кислородных комплексов столкновений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 – «Физическая химия» / Геннадий Игоревич Кобзев. — Караганда, 1996. — 176 с.
- 19 Кецле Г.А. Влияние магнитного поля на замедленную люминесценцию кислородонасыщенных растворов красителей / Г.А. Кецле, М.Г. Кучеренко // ЖПС. — 1989. — Т. 51. — № 1. — С. 40–47.
- 20 Losev A.P. The perturbing effect of solvents on the luminescence rate constant of singlet molecular oxygen / A.P. Losev, I.N. Nichiporovich, I.M. Byteva, N.N. Drozdov, I.F.A. Jhghami // Chemical Physics Letters. — 1991. — 181(1). — P. 45–50. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90219-Y.
- 21 Бурштейн А.И. Молекулярно-кинетические аспекты химической физики конденсированного состояния / А.И. Бурштейн // Успехи химии. — 1978. — Т. 47. — Вып. 2. — С. 212–233.
- 22 Красновский А.А. (мл.) Люминесценция синглетного кислорода в растворах фотосенсибилизаторов / А.А. Красновский // Журнал прикладной спектроскопии. — 1980. — Т. 32. — Вып. 5. — С. 852–856.
- 23 Ермолаев В.Л. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения / В.Л. Ермолаев, Е.М. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.А. Шахвердов. — Л.: Наука, 1977. — 311 с.
- 24 Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С.Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. — М.: Мир, 1972. — 448 с.

С.Г. Карицкая

Антрахинон ертінділерінде кеңістік бойынша біртекті емес люминесценцияның пайда болуына және өзгерісіне жарық әсерінен туындайтын синглет оттегі мен оттегі кешендердің ықпалы

Оттегімен қанықтырылған ертінділеріндегі немесе полимер матрицасындағы антрахинонға ультракүлгін нұрымен әсер еткенде максимумы $\lambda_{\max} = 490$ нм толқын ұзындығы сәйкес келетін уақыт және кеңістік бойынша біртекті емес люминесценцияның пайда болуына әкелетін физикалық үдерістер талданған. Эксперимент жүзінде уақыт және кеңістік бойынша біртекті емес фотохимиялық люминесценция құбылысы кеңістіктің әртүрлі өңірлерінде біресе күшейетіндігі, біресе әлсірейтіндігі байқалған. Антрахинонның триплет күйіндегі молекуласының молекулалық оттегімен $O_2(^3\Sigma_g^-)$ әсерлесуі барысында синглет күйіндегі оттегінің $O_2(^1\Delta_g)$ пайда болатындығы талданып, молекулаларда электрондық тербеліс нәтижесінде олар алыс қашықтыққа таралу мүмкіндігі туралы болжам жасалған. Ультракүлгін нұрының әсерінен синглет күйіндегі оттегі пайда болып, пайда болған оттегі молекуласымен ертінді молекуласының кешені алыс қашықтыққа диффузиялауы мүмкіндігіне жүгінген. Оттегінің синглет күйінде пайда болу мүмкіндігі арқылы кеңістік және уақыт бойынша бойынша біртекті емес люминесценцияның түсіндіріп қоймай, жалпы фотохимиялық реакцияның жүру бағыты туралы болжауға мүмкіндік береді. Жұмыс тұжырымдарын сезгіш тетіктер құрастыру үшін пайдалануға болатындығы туралы қорытынды жасалған.

Кілт сөздер: люминесценция, антрахинон, синглет күйіндегі оттегі, кеңістік-уақыт бойынша біртекті емес құрылым, оттегі комплексі.

Photosensitized singlet oxygen and oxygen complexes in the occurrence and change of spatially inhomogeneous luminescence in solutions of anthraquinone

The purpose of the present work is an analysis of the processes leading to inhomogeneous in space and time luminescence (the so-called luminescent spatial and temporal structures), which is observed in the visible region ($\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$) with ultraviolet (UV) radiation of anthraquinone in oxygenated solutions and polymer matrices. Experimentally recorded luminescence is attributed to the photoproduct: ketil radical of anthraquinone, the concentration of which in the course of photochemical reactions initiated by UV radiation periodically increases and decreases in different and isolated points of the reaction space. In the paper the importance of the quenching reaction of triplet states of anthraquinone molecules with oxygen $\text{O}_2 \left({}^3\Sigma_g^- \right)$ was justified, the possibility of generating of singlet oxygen $\text{O}_2 \left({}^1\Delta_g \right)$ at large distances from the reaction center due to the transfer of vibronic excitation to the solvent molecule was discussed and the significant role of sensitized singlet oxygen in the redistribution of concentrations of reagents and photoproducts was emphasized. A model was proposed for the emergence and development of the spatially inhomogeneous luminescence of anthraquinone solutions, including photosensitized formation of singlet oxygen and diffusion of the oxygen complexes with solvent molecules. The main advantage of the proposed model, which takes into account the occurrence and presence of singlet $\text{O}_2 \left({}^1\Delta_g \right)$ oxygen, is in the opportunity not only to explain the experimentally observed effects of the emergence and development of spatial-temporal structures, but also to predict the conditions of change, the nature of the behavior of the initial stage of their development and the final result. The discussed in the work dependence of the phenomenon on the concentration of dissolved oxygen can be used in sensory applications.

Keywords: luminescence, anthraquinone, singlet oxygen, spatial temporal structures, oxygen complexes.

References

- 1 Haken, H. (2008). Self-organization. *Scholarpedia*, Vol. 3, 8, 1401. Retrieved from <http://www.scholarpedia.org/article/Self-organization>.
- 2 Beck, M.T., & Varadi, Z.B. (1972). One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions. *Nature Physical Science*, Vol. 235, 53, 15–16.
- 3 Zhabotinskii, A.M. (1974). *Kontsentratsionnye avtokolebaniia [Concentration self-oscillations]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- 4 Yamazaki, I., Fujita, M., & Baba H. (1976). Oscillatory behavior in photoreaction of 1,5-naphthyridine in cyclohexane solution. *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 23, 1, 69–70.
- 5 Nicolis, G., & Prigogine, I. (1979). *Samoorhanizatsiia v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in Non-Equilibrium Systems]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 6 Zinkovskaia, O.V. (1983). Fotorassloenie v tonkikh sloiakh rastvorov akridina [Photo stratification in thin layers of acridine solutions]. *Candidate's thesis*. Moscow [in Russian].
- 7 Vinogradov, L.Z., Krasheninnikov, A.A., & Shablya, A.V. (1990). Obrazovanie i liuminestsentsiia prostranstvenno-vremennykh struktur pri protekaniі fotokhimicheskikh reaktcii v rastvorakh orhanicheskikh soedinenii [Formation and luminescence of spatial-temporal structures due to occurrence of photochemical reactions in solutions of organic compounds]. *Optika i spektr – Optics and Spectroscopy*, 68 (6), 822–823 [in Russian].
- 8 Akylbaev, Zh.S., Karitskaya, S.G., Ketsle, G.A., & Ponomarev, S.G. (1994). Liuminestsiruiushchie prostranstvenno-vremennye struktury v kontsentrirrovannykh rastvorakh antrakhinona [Luminescent spatial-temporal structures in the concentrated solutions of anthraquinone]. *Izvestiia NAN RK – News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Series of physical and mathematical*, 2(177), 63–69 [in Russian].
- 9 Karitskaya, S.G. (1997). Diahnostika polei temperatur i skorostei liuminestsentnyimi metodami [Diagnosis of temperature and velocity fields by luminescence methods]. *Candidate's thesis*. Moscow [in Russian].
- 10 Karitskaya, S.G. (2003). Liuminestsentsiia struktur, obrazuiushchikhsia v vodno-spirtovykh rastvorakh antrakhinona [Luminescence of Structures Formed in Aqueous Alcohol Solutions of Anthraquinone]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 70 (2), 265–269 [in Russian].
- 11 Karitskaya, S.G. (2013). Matematicheskoe modelirovanie protsessov fotoindutsirovannykh neustoichivostei v rastvorakh antrakhinona [Constructing mathematical model of photo-induced instabilities in anthraquinone solutions]. *V mire nauchnykh otkrytii. Serii «Matematika. Mekhanika. Informatika» – In the world of scientific discoveries. Series «Mathematics. Mechanics. Computer science»*, 2–1(38), 141–154 [in Russian].
- 12 Karitskaya, S.G., & Ponomarev, S. (2017). An induction period in the formation of the dissipative structures in solutions of anthraquinone. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, Vol. 4(5), 91–93.
- 13 Karitskaya, S.G., Ponomarev, S.G. Sposob izmereniia skorostei potokov zhidkostei v mikrokanalakh [The method of measuring the flow rates of liquids in microchannels]. *Patent na izobretenie Rossiiskoi Federatsii: MPK G01N 21/64 (2006.01) – Patent of the Russian Federation: MPK G01N 21/64 (2006.01) – No. RU 2620985, Decl. 24.02.2016, Publ. 30.05.2017, Bull. No. 16* [in Russian].

- 14 Terenin, A.N. (1967). *Fotonika molekul krasitelei i orhanicheskikh soedinenii* [Photronics of dye molecules and organic compounds]. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 15 Schuster, D.I., & Weil, T.M. (1973). Photochemistry of ketones in solution. XXXVIII. On the mechanism for photoreduction of benzophenone in benzene. Evidence for self-quenching of benzophenone triplets in solution and for H-abstraction from benzophenone ground state. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95(12), 4091–4097.
- 16 Davidson R.S., Wilson R. (1974). Photoreduction of benzophenone in aromatic hydrocarbon solvents. *Mol. Photochem.*, Vol. 6(2), 231–234.
- 17 Krasnovskii, A.A. (1982). Liuminestsentsiia pri fotosensibilizirovannom obrazovanii sinhletnoho kisloroda v rastvorakh [Luminescence accompanying photosensitized formation of singlet oxygen in solutions]. *Vozbuzhdeniie molekuly. Kinetika prevraschenii – Excited molecules. Kinetics of transformations*, 32–60. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 18 Kobzev, G.I. (1996). Teoreticheskoe issledovanie osnovnogo i pervykh vozbuzhdennykh elektronnykh sostoianii kislorodnykh kompleksov stolknovenii [The theoretical research of the main and first excited states of oxygen complexes of collisions]. *Candidate's thesis*. Karaganda [in Russian].
- 19 Ketsle, G.A., Kucherenko, M.G. (1989). Vliianie mahnitnoho polia na zamedlennuiu liuminestsentsiiu kislorodonasychennykh rastvorov krasitelei [Effect of magnetic field on delayed luminescence of oxygenated dye solutions]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 51(1), 40–47 [in Russian].
- 20 Losev, A.P., Nichiporovich, I.N., Byteva, I.M., Drozdov, N.N. & Jghgami, I.F.A. (1991). The perturbing effect of solvents on the luminescence rate constant of singlet molecular oxygen. *Chemical Physics Letters*, 181 (1), 45–50. DOI: 10.1016/0009-2614(91)90219-Y.
- 21 Burshtein, A.I. (1978). Molekuliarno-kineticheskie aspekty khimicheskoi fiziki kondensirovannogo sostoianiia [Molecular-kinetic Aspects of the Chemical Physics of the Condensed State]. *Uspekhi khimii – Chemical Reviews*, 47 (2), 120–133 [in Russian].
- 22 Krasnovskii, A.A. (1980). Liuminestsentsiia sinhletnoho kisloroda v rastvorakh fotosensibilizatorov [Luminescence of singlet state oxygen in solutions of photosensitizers]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii – Journal of Applied Spectroscopy*, 32 (5), 492–496. DOI <https://doi.org/10.1007/BF00612927> [in Russian].
- 23 Ermolaev, V.L., Bodunov, E.M., Sveshnikova, E.B. & Shakhverdov, T.A. (1977). *Bezyzluchatelnyi perenos enerhii elektronnoho vozbuzhdeniia* [Nonradiative transfer of electronic excitation energy]. Leningrad: Nauka [in Russian].
- 24 McGlynn, S.P., Adzumi, T., & Kinoshita, S. (1972). *Molekuliarnaia spektroskopiia tripletnoho sostoianiia* [Molecular Spectroscopy of the Triplet State]. Moscow: Mir [in Russian].

Д.А. Темирбаева, А.К. Нурмаханова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: dilara.temirbayeva@gmail.com)*

Исследование взаимодействия макромолекул полупроводниковых полимеров и цианинового красителя

В статье представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования композита на основе фотопроводящего полимера и цианинового красителя. Экспериментально изучены спектры поглощения и флуоресценции красителя. Результаты показали, что спектры цианинового красителя в полимерной матрице батохромно сдвинуты относительно спектров поглощения и флуоресценции красителя в растворе. Уширение спектров красителя, а также их сдвиг связаны с более плотной упаковкой молекул в твердых пленках. В результате силы межмолекулярного взаимодействия молекул красителя увеличиваются, что проявляется в понижении энергии электронно-возбужденного состояния красителя. Посредством комплексного анализа спектральных данных и квантово-химических расчетов спрогнозированы наиболее оптимальная конфигурация и оптические свойства молекул красителя и полимера. Обнаружено, что наиболее оптимальной является конформация «сэндвич» с расстоянием между взаимодействующими молекулами, равным 2,2–2,4 Å. Расчеты показали, что в комплексах цианинового красителя и фотопроводящего полимера происходит делокализация электронной плотности, а также изменение дипольного момента перехода. При этом наблюдается понижение энергии перехода S_0-S_1 и увеличение интенсивности коротковолнового поглощения, которое пропорционально силе осциллятора перехода. Коэффициент вклада молекулярных орбиталей НОМО-LUMO в исследуемых комплексах достаточно велик. Полученные результаты могут быть использованы для создания систем с прогнозируемыми свойствами.

Ключевые слова: цианин, спектрально-люминесцентные свойства, полимер, макромолекула полимера, квантово-химические расчеты.

Недавний прогресс в разработке полимерных солнечных элементов улучшил эффективность преобразования энергии с 3 % до почти 9 % [1]. Эти солнечные элементы имеют уникальные перспективы для достижения недорогой солнечной энергии благодаря своим материальным и производственным преимуществам [1, 2]. В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, полимерные солнечные батареи легки, доступны, недороги в производстве, гибки, оказывают незначительное влияние на окружающую среду, однако их энергетический выход едва достигает одной четверти обычных кремниевых солнечных батарей [3]. КПД полимерных солнечных элементов обусловлен низкой эффективностью генерации свободных носителей зарядов при поглощении кванта света, малой длиной диффузии экситонов, а также неоптимальной разностью уровней энергии донора и акцептора носителей заряда. Таким образом, для эффективной работы органического солнечного фотоэлемента необходимы сильное поглощение света рабочим слоем, оптимальная разность энергетических уровней донора и акцептора, достаточная подвижность электронов (дырок) в фазе акцептора (донора) и омические контакты акцептора (донора) с катодом (анодом).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования композита на основе фотопроводящего полимера и цианинового красителя. Для исследования были выбраны полимеры поливинилкарбазол (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) и краситель K1 (рис. 1). Для изучения спектрально-люминесцентных свойств красителя были подготовлены образцы красителя в этанольном растворе и пленках ПВК. Спектры поглощения и флуоресценции красителей были измерены на спектрофотометре Cary 300 (Agilent). Спектры флуоресценции были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Для изучения взаимодействия макромолекул полимеров и цианиновых красителей было выполнено моделирование конформации комплексов «краситель – полимерная молекула» методами молекулярной механики с помощью программного пакета HyperChem. Условием оптимальности найденной конформации служит минимальное изменение энергии моделируемого комплекса в процессе поиска его оптимальной геометрии. При этом под конформацией подразумевается взаимное расположение молекул в комплексах «краситель – полимерная молекула». Расчеты спектральных параметров были выполнены для индивидуальных соединений и комплекса «краситель – полимер» методом TD DFT/B3LYP (Gaussian) для молекул ПВК, ПЭПК и K1. Для моделирования было выбрано мономерное звено полимера, поскольку ранее

было показано, что включение большого количества звеньев не приводит к заметному изменению спектральных свойств и энергий молекулярных орбиталей (МО) ПЭПК [4].

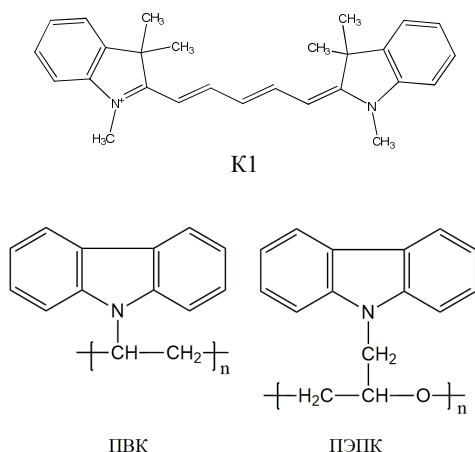


Рисунок 1. Структурные формулы красителя и полимеров

Были измерены спектры поглощения и флуоресценции красителя К1 в этаноле и в матрице ПВК (рис. 2).

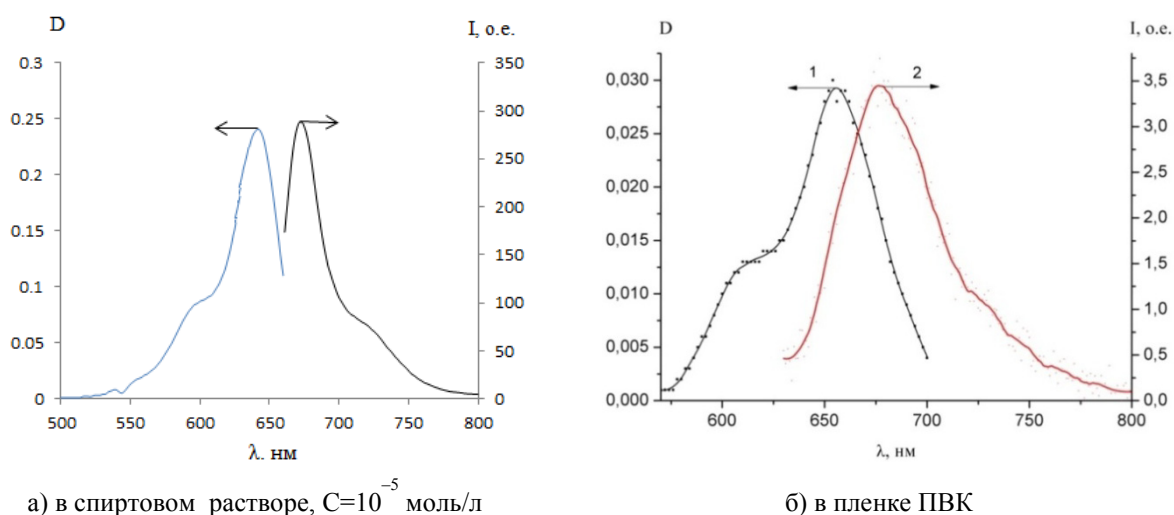


Рисунок 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{в}} = 630$ нм) красителя К1

Результаты измерений показали, что спектры К1 в пленке батохромно сдвинуты относительно спектров поглощения и флуоресценции красителя в растворе (табл. 1). Сдвиг максимума полосы поглощения составляет 24 нм относительно спектров К1 в растворах, а максимум флуоресценции сдвинулся на 19 нм. Спектры возбуждения в пленках ПВК красителя совпадают со спектрами поглощения.

Т а б л и ц а 1

Спектральные параметры красителя К1

Спектры	^a $\lambda_{1 \text{ max}}$, нм	^a $\lambda_{2 \text{ max}}$, нм	D	^f $\lambda_{\text{ max}}$, нм	^f $\lambda_{\text{ max}}$, нм	I, отн. ед.	$\Delta\lambda_{\text{st}}$, нм
В растворе	642	590	0,25	660	720	290	18
В пленке ПВК	666	610	0,03	679	740	3,5	13

При этом деформации спектра зарегистрировано не было, что подтверждает симметричный сдвиг не только максимума полосы поглощения, но и коротковолнового плеча. В пленке происходит уширение спектра поглощения красителя.

Были рассчитаны энергии молекулярных комплексов при изменении расстояния между мономерным звеном полимера и молекулой красителя при их различном расположении друг относительно друга. Эти расположения, конформация 1 и конформация 2, показаны ниже для комплекса ПВК-К1 (рис. 3).

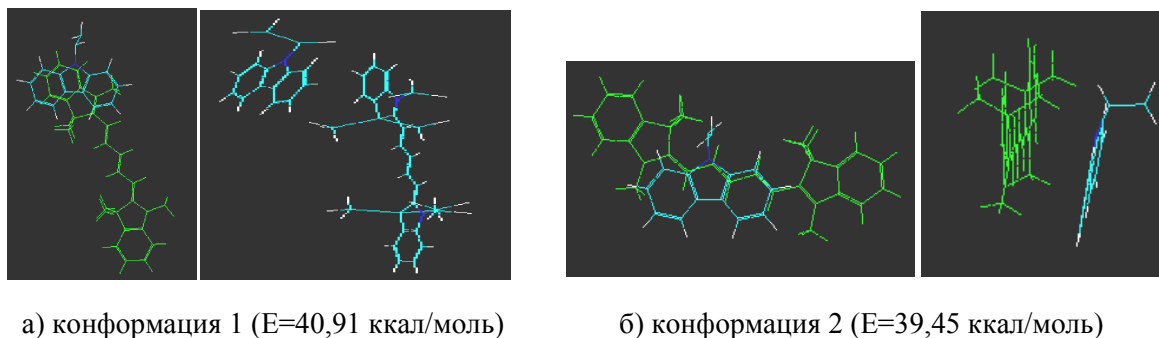


Рисунок 3. Оптимальные конфигурации ПВК и красителя К1

При оптимизации молекулы располагаются в одной из указанных конформаций, представленных на рисунке 3. Конформация 2, как видно из данных, является энергетически выгодной. Молекулы при этом образуют структуру типа «сэндвич». При расчете оптимального расстояния между взаимодействующими молекулами показано, что оптимальная дистанция между молекулами в моделируемых комплексах равна 2,2–2,4 Å. При дальнейшем увеличении расстояния энергия таких комплексов возрастает, что указывает на нестабильность комплексов.

При расчете комплексов К1 с ПЭПК были получены аналогичные результаты. Характерно, что для ПЭПК, в структуре которых есть атомы кислорода, молекулярная энергия исследуемого комплекса типа «сэндвич» меньше, чем для ПВК. Это является результатом дополнительного вклада кулоновского взаимодействия между разноименно заряженными атомами молекул красителя и полимера.

Для моделирования спектральных параметров были выбраны комплексы молекул красителя К1 и полимера ПЭПК в конформации «сэндвич». Расчеты показали, что у индивидуальных молекул энергия НОМО орбитали ПЭПК равна -5,54 эВ, а LUMO орбитали -0,85 эВ, что согласуется с работами [5, 6]. Для К1 данные энергии равны -5,94 и -3,54 эВ, соответственно. В комплексе «краситель-полимерная молекула» происходит понижение энергии молекулярных орбиталей. Так, НОМО орбиталь расположена около -7,59 эВ, а LUMO – около -5,2 эВ. Однако разница между энергиями данных молекулярных орбиталей, которая и определяет максимальную длину волны поглощения света комплексом, как и в случае К1, равна 2,4 эВ.

Дипольный момент ПЭПК равен 2,18 Д, а красителя – 31,98 Д. В исследуемом комплексе дипольный момент имеет промежуточное значение, равное 5,42 Д. Поскольку дипольный момент зависит от распределения электронной плотности и зарядов в молекуле, это значит, что в данном комплексе обеспечивается сильное взаимодействие между полимером и красителем, приводящее к увеличению электронной плотности в молекуле полимера и, соответственно, ее уменьшению на молекуле красителя.

Чтобы спрогнозировать, как влияет такое взаимодействие на спектральные свойства красителя, был проведен расчет спектральных параметров для индивидуальных молекул ПЭПК и К1, а также комплекса ПЭПК-К1. Результаты расчета показаны в таблице 2. Из таблицы видно, что рассчитанные положения энергий электронно-возбужденных состояний хорошо коррелируют с экспериментом. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг измеренного спектра поглощения связан с тем, что расчет проведен для молекул в вакууме, а спектры измерены в растворителе.

Как видно из расчетов, в результате взаимодействия с полимером происходит изменение спектральных параметров и понижение энергии S_1 - состояния красителя, что выражается в сдвиге полос поглощения. Аналогичный эффект для данного красителя показан нами экспериментально в работе [7]. При этом в молекулярном комплексе «краситель – полимер» поглощение и спектральные па-

раметры определяются соответствующими характеристиками красителя, поскольку в данном случае поглощение света в видимой области осуществляется именно молекулой К1. Так, для комплекса ПЭПК–К1 наиболее разрешенными являются переходы между состояниями S_0 – S_2 и S_0 – S_3 . При этом энергия данных состояний, а значит и поглощение света, происходит на более коротких длинах волн, по сравнению с индивидуальной молекулой красителя. Ранее разрешенный переход около 18000 см^{-1} для молекулы стал слабозапрещенным в молекулярном комплексе.

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета спектральных характеристик индивидуальных молекул ПЭПК и К1 и их комплекса

Состояние	$E, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	F	$D, \text{ Д}$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{ нм}$
ПЭПК					
$S_1 (\pi\pi^*)$	33094	302	0,299	2,18	347
$S_2 (\sigma\pi^*)$	40670	246	0,326		–
К1					
$S_1 (\pi\pi^*)$	18051	554	1,000	31,98	640
$S_2 (\pi\pi^*)$	28818	347	0,019		–
$S_3 (\pi\pi^*)$	32895	304	0,023		
ПЭПК-К1					
$S_1 (\pi\pi^*)$	18430	543	0,078	5,42	670
$S_2 (\pi\pi^*)$	18730	534	0,690		
$S_3 (\pi\pi^*)$	20920	478	0,700		

Далее было рассчитано распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях молекул ПЭПК и К1 (рис. 4). На рисунке показаны только те молекулярные орбитали, которые дают максимальный вклад в формирование спектральных свойств молекул.

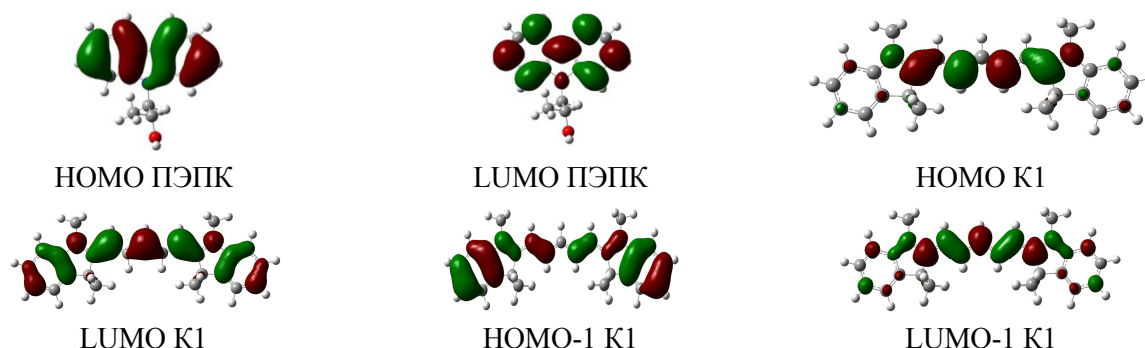


Рисунок 4. Распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях индивидуальных молекул ПЭПК и К1

Из рисунка видно, что основная часть электронной плотности НОМО орбитали ПЭПК сконцентрирована вдоль короткой оси карбазольного цикла по связям между углеродными атомами. При поглощении фотона происходит перераспределение электронной плотности по связям атомов углерода и атомов водорода, входящих в карбазольный остаток. Анализируя тип НОМО/LUMO орбиталей, можно сделать вывод о донорно-акцепторных свойствах молекулы. В нашем случае LUMO орбиталь является разрыхляющей, что говорит о хороших акцепторных свойствах данной молекулы. В молекуле К1 электронная плотность в основном состоянии локализована на метиленовой цепочке, которая перераспределяется по всей молекуле вдоль короткой оси молекулы.

Разложение волновых функций по возбужденным конфигурациям комплекса полимер — краситель представлено ниже, где 1, 2, 3 – нумерация занятых МО, начиная с верхней МО, а нумерация свободных МО начинается с нижней свободной МО и обозначена как 1'.

$$\Psi(S_1) = 0,669|2 \rightarrow 1' \rangle + 0,212|1 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi(S_2) = 0,324|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,224|2 \rightarrow 1' \rangle + 0,588|1 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi(S_3) = 0,622|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,332|1 \rightarrow 1' \rangle$$

Как видно из данных, в формировании электронно-возбужденных состояний комплекса ПЭПК–К1 максимальный вклад дают молекулярные орбитали, представленные на рисунке 5.

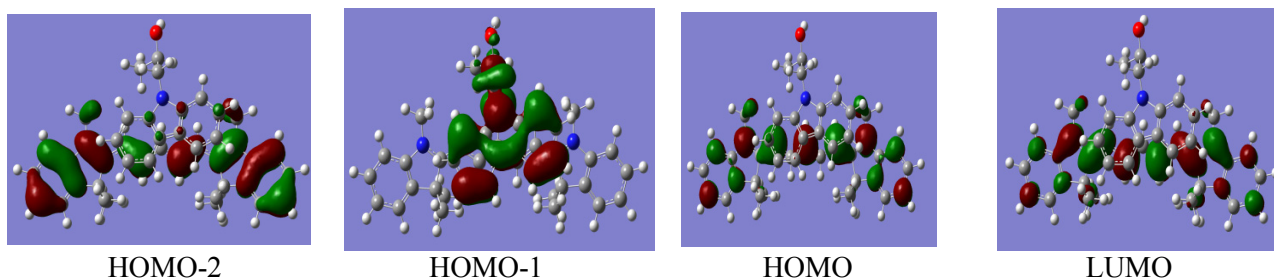


Рисунок 5. Распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях комплекса ПЭПК–К1

В частности, в образовании состояний S_2 и S_3 комплекса ПЭПК–К1 принимают участие МО, локализованные на обеих молекулах молекулярного агрегата. В основном состоянии электронное облако локализовано преимущественно на молекуле красителя (НОМО). Поглощение света на длине волны 534 нм приводит, прежде всего, к локализации электронной плотности на ПЭПК (LUMO) и образованию смешанных состояний, сформированных переходами с более низких молекулярных орбиталей (НОМО-1, НОМО-2). Состояние S_3 сформировано теми же молекулярными орбиталями, что и в индивидуальной молекуле К1. При этом коэффициент вклада молекулярных орбиталей НОМО–LUMO достаточно велик.

Таким образом, как показали результаты моделирования, при взаимодействии красителя К1 с полимером ПЭПК происходит делокализация электронной плотности, а также изменение дипольного момента перехода, выражающееся в понижении энергии перехода S_0 – S_1 , и увеличение интенсивности коротковолнового поглощения на 534 и 480 нм, которая пропорциональна силе осциллятора перехода. Конформационный анализ комплексов проводящих полимеров с молекулой красителя показал, что оптимальными являются структуры типа «сэндвич» с расстоянием между взаимодействующими молекулами 2,2–2,4 Å. В макромолекуле ПВК при моделировании происходит упорядочивание структуры и выстраивание мономерных звеньев вдоль сшивающего мостика. При этом энергетически более выгодной конформацией является конформация с расположением молекулы красителя параллельно мономерным молекулам полимера.

Список литературы

- 1 Li, G., Zhu, R., & Yang, Y. (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6, 153–161.
- 2 Kulkarni, A.P., Noone, K.M., Munchika, K., Guyer, S.R., & Ginger, D.S. (2010). Plasmon-enhanced charge carrier generation in organic photovoltaic films using silver nanoprisms. *Nano Letters*, 10, 1501–1505.
- 3 Sugawa, K., Akiyama, T., Kawazumi, H., & Yamada, S. (2009). Plasmon-enhanced photocurrent generation from self-assembled monolayers of phthalocyanine by using gold nanoparticle films. *Journal Colloids and Surfaces*, 25, 3887–3893.
- 4 Ibrayev, N.Kh., Afanasyev, D.A., Ishchenko, A.A., & Davidenko, N.A. (2013). Role of triplet states of polymethine dyes in photogeneration of electron–hole pairs in poly(N-epoxypropylcarbazole) films. *High Energy Chemistry*, 47, 2, 41–45.
- 5 Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., & Studzinsky S.L. (2012). Effect of concentration of anionic polymethine dye in poly-N-epoxypropylcarbazole polymer film composite on the spectral-luminescent properties and photoconductivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 271–274.
- 6 Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Grabchuk G.P., & et al. (2012). Internal photoeffect in films of poly-N-epoxypropylcarbazole with high concentration of anion polymethine dye. *Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties*, 1, 1–4.
- 7 Temirbaeva, D., Seliverstova, E., Ibrayev, N., & Ishchenko, A. (2016). Experimental study and calculations of spectral-luminescence properties of cyanine dye. *Bulletin of the Karaganda State University. Physics series*, 3, 52–59.

D.A. Темирбаева, A.K. Нурмаханова, E.V. Селиверстова, H.X. Ибраев

Жартылайөткізгішті полимерлер мен цианин бояғыштарының макромолекулаларының өзара әрекеттесуін зерттеу

Мақалада фотоөткізгішті полимер мен цианинді бояғыштың негізіндегі композиттің тәжірибелік және кванттық-химиялық зерттеу нәтижелері ұсынылған. Бояғыштың жұтылу және флуоресценция спектрлері тәжірибе жүзінде зерттелді. Нәтижелер, полимерлі матрицада цианинді бояғыштың жұтылу және флуоресценция спектрлері бояғыштың ерітіндідегі спектрлеріне қарағанда, батохромды жылжығанын көрсетті. Спектрлердің енінің өсуі мен олардың жылжуы қатты қабыршақтарда молекулалардың тығыз орналасуымен байланысты. Нәтижесінде бояғыш молекулаларының молекулааралық әрекеттесу күштері артады, ол бояғыштың электрондық-қозған күйлерінің энергиясының төмендеуінен байқалады. Тәжірибелік және кванттық-химиялық есептеулердің кешенді талдау көмегімен полимер молекулалары мен бояғыштың оңтайлы конфигурациясы мен оптикалық қасиеттері болжалды. Ең оңтайлы болып өзара әрекеттесетін молекулалар арасы 2,2–2,4 Å-ге тең «сэндвич» конфигурациясы болып табылады. Есептеулер цианиді бояғыш пен фотоөткізгіш полимер кешенінде электрондық тығыздықтың делокализациясы болатынын және алмасудың дипольдік моментінің өзгеретінін көрсетті. Сонымен бірге S_0-S_1 өтуінің энергиясының төмендеуі және өтудің осциллятор күшіне пропорционал қысқатолқынды жұтылудың қарқындылығының өсуі байқалды. Зерттелген кешенде HOMO-LUMO молекулалық орбитальдардың үлесі үлкен. Алынған нәтижелер болжамды қасиеттері бар жүйелер жасау үшін қолданылуы мүмкін.

Кілт сөздер: цианин, спектрлік-люминесценттік қасиеттер, полимер, полимер макромолекуласы, кванттық-химиялық есептеулер.

D.A. Temirbayeva, A.K. Nurmakhanova, E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev

Investigation of the interaction of macromolecules of semiconductor polymers and cyanine dye

In the article the results of experimental and quantum-chemical study of a composite based on a photoconductive polymer and a cyanine dye are presented. The absorption and fluorescence spectra of the dye were studied experimentally. The results showed that the spectra of the cyanine dye in the polymer matrix are bathochromatically shifted with respect to the absorption and fluorescence spectra of the dye in the solution. The broadening of the dye spectra, as well as their shift, is associated with a more dense packing of molecules in solid films. As a result, the forces of intermolecular interaction of the dye molecules increase, which is manifested in a decrease in the energy of the electronically excited state of the dye. Through the comprehensive analysis of spectral data and quantum chemical calculations, the most optimal configuration and optical properties of the dye and polymer molecules are predicted. It was found that the conformation of the «sandwich» with the distance between interacting molecules equal to 2.2–2.4 Å is the most optimal. The calculations showed that in the complexes of the cyanine dye and photoconductive polymer the delocalization of the electron density, as well as a change of the dipole moment of the transition occurs. In this case, the energy of the S_0-S_1 transition is decreased and the intensity of the short-wave absorption is increased, which is proportional to the oscillator strength for the transition. The contribution coefficient of the HOMO-LUMO molecular orbitals in the studied complexes is quite large. The obtained results can be used to create systems with predictable properties.

Keywords: cyanine, spectral-luminescent properties, polymer, polymer macromolecule, quantum-chemical calculations.

V.M. Yurov, S.A. Guchenko, V.Ch. Laurinas, O.N. Zavatskaya

*Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan
(E-mail: exciton@list.ru)***Structural phase transition in surface layer of metals**

In the article a review of various phenomena on the surface of pure metals is given: the occurrence of the surface states of Tamm and Shockley; quantum size effects; electric double layer, the work function of electrons from a metal. According to modern concepts, the surface layer is a very thin phase that is in thermodynamic equilibrium with volume. A new model of the surface layer of metals has been proposed. The main attention is paid to the structural phase transition in the surface layer. This question is raised by us for the first time. In order to describe phase transitions in nanostructures, various models have been proposed, among which we can mention the Landau mean field method, in which the order parameter is used. We will use the Landau theory, replacing the temperature T with the coordinate h . It was experimentally shown that the heat capacity jumps $\Delta C_p = 0$, $d = 1.15$ (J/mol·K). The molecular dynamics calculations for the heat capacity of gold with particle sizes from 1.5 to 5.5 nm showed that $\Delta C_p \approx 1.65$ (J/mol·K). This is close to our result, given the proximity of computer calculations. The lattice parameter of gold is $a = 0.4$ nm. So the d (I) layer contains about 3 monolayers of atoms of gold and d (II) — about 6 monolayers of gold.

Keywords: surface layer, nanostructure, phase transition, Landau theory, heat capacity.

Introduction

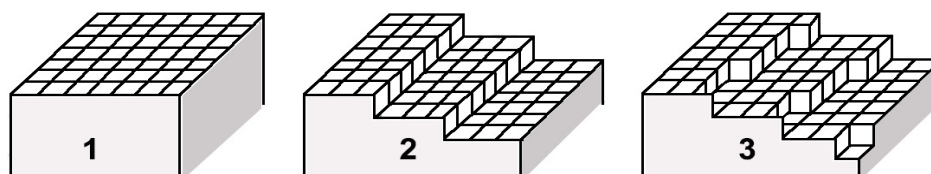
The study of the physical properties of various substances shows that these properties substantially depend on the size of the sample, starting from its certain critical value. This is explained by the difference in the properties of substances in the local near-surface layers and in the bulk. With a decrease in the sample size (for example, film thickness), the contribution of the surface layers to the total sample characteristic increases and the averaged characteristics of the substance change. This phenomenon is called a size effect and is fundamental in the nanoworld (nanophysics, nanochemistry, nanogeology, etc.) [1–10].

According to modern concepts, the surface layer is a very thin phase that is in thermodynamic equilibrium with volume [11]. Regarding the thickness of the surface layer, there are various approaches. Thus, in [12], the concept of a natural surface layer of a metal is introduced, which differs from the main volume of the metal by mechanical, physical, and sometimes chemical properties. Large stresses occur in this layer due to the following technological operations:

- heat treatment (for example, quenching, tempering, annealing);
- chemical treatment (for example, carbonization, nitriding);
- electrochemical treatment (for example, electrolytic coating);
- physical treatment (for example, ion implantation).

The study of such surface layers, the main characteristic of which is the surface roughness, led to the creation of a scientific direction — surface engineering [13–15]. This branch of knowledge pays special attention to the issues of metal corrosion, tribology, the processes of material wear and destruction. Let's call this metal layer a technological layer the thickness of which can range from fractions to hundreds of microns.

When splitting single crystals in vacuum, three types of surfaces can form along the cleavage plane: singular (atomically smooth), vicinal (stepped), non-singular (diffuse) surfaces (Fig. 1) [16–18]. The study of such surfaces became possible after the development of ultrahigh-vacuum technology, atomic force and tunneling spectroscopy [19–22].



1 — singular (atomic-smooth); 2 — vicinal (stepped); 3 — non-singular (diffuse) surfaces

Figure 1. Three types of surfaces

We will consider mainly atomic-smooth surfaces, although we will illuminate some moments of other types of surfaces [23–31].

This paper provides an overview of various phenomena on the surface of pure metals. A new model of the surface layer of metals has been proposed. The main attention is paid to the structural phase transition in the surface layer. This question is raised by us for the first time.

Surface levels in metals

As early as 1932, I.E. Tamm [32] predicted the existence of surface levels, which subsequently received his name. Later, Tamm levels were experimentally detected on an atomically clean surface of germanium.

The surface Tamm levels are due to the fact that the potential barrier of a surface atom differs from the potential barrier of a deep-seated atom (Fig. 2). The solution of the Schrödinger equation for surface strongly and weakly bound electrons leads to the conclusion that, in addition to the usual energy bands, there are surface energy states of electrons. The concentration of such levels is proportional to the surface concentration of atoms and can reach 10^{19} m^{-3} . With such a high concentration of Tamm levels, their splitting into the energy zone is possible.

The Shockley surface levels [33] are formed as a result of the breaking of a part of the chemical bonds of surface atoms. Uncompensated valence bonds are capable of accepting and fixing charge carriers.

An analysis of the Shockley model as applied to a one-dimensional atomic chain showed that two energy levels are formed in the forbidden band, one of which differs from the valence band and the other from the conduction band. Shockley levels, like the Tamm levels, can exist only on an ideal surface.

Sources of surface states can also be:

- adsorbed foreign atoms, both donors and acceptors;
- steps, dislocations, mechanical stresses;
- the distribution of its own metal atoms or semiconductor in the surface layer, which is different from the bulk one;
- boundaries between uniformly oriented domains on the surface.

Usually, as a result of the joint action of these sources, the density of surface states is less than that of Tamm.

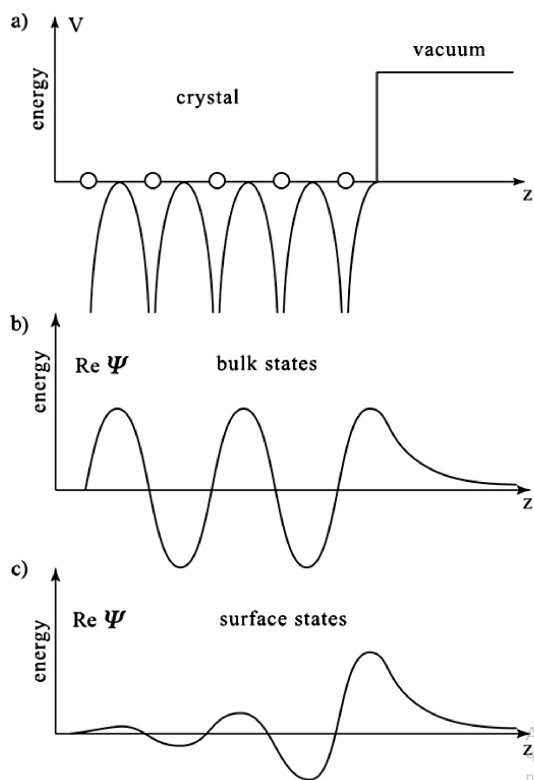


Figure 2. Potential crystal relief (a), bulk (b) and surface (c) states

Quantum-size effects in metals

Quantum-dimensional structures [34, 35], in which only one quantum level is filled, are called two-dimensional electronic structures. If the movement of carriers is limited not in one, but in two directions, then in this case the carriers can move freely only in one direction, along the thread. In the cross section (the yz plane) the energy is quantized and takes discrete values of E_{mn} (like any two-dimensional motion, it is described by two quantum numbers, m and n). The full spectrum is also discretely continuous, but with only one continuous degree of freedom:

$$E = E_{mn} + \frac{p_x^2}{2m}. \quad (1)$$

By analogy with film structures having a spectrum (1), these systems are called one-dimensional electronic structures or quantum filaments.

Finally, there are structures resembling artificial atoms, where motion is restricted in all three directions. Here the energy spectrum no longer contains a continuous component, but is purely discrete. As in the atom it is described by three discrete quantum numbers (not counting the spin) and can be written as $E = E_{lmn}$, and, as in the atom, the energy levels can be degenerate. Such systems are called zero-dimensional electronic structures or quantum dots.

In order for quantization of the energy spectrum to manifest itself in any observable effects, the distance between the energy levels $E_{n+1} - E_n$ must be sufficiently large. First of all, it should significantly exceed the thermal energy of the carriers:

$$E_{n+1} - E_n \gg kT, \quad (2)$$

otherwise, the almost identical population of neighboring levels and frequent carrier transitions between them make quantum effects unobservable.

If the electron gas is degenerated and characterized by the Fermi energy E_F , then in order to observe quantum-size effects, the condition:

$$E_{n+1} - E_n \geq E_F. \quad (3)$$

In accordance with requirement (3), metal structures are not very suitable for observing quantum size effects, since E_F in typical metals is several electron volts, which is known to be greater than any distance between levels. Semiconductor or semimetallic structures are clearly preferable here.

Metal surface reconstruction and relaxation

Consider the atomic structure of the surface of the sample, formed as a result of cleavage along a certain crystallographic plane. Due to the fact that there are no atoms on one side, the nature of the interatomic forces on the surface should change. As a result, the equilibrium structure of the upper atomic layer must differ from the corresponding atomic plane in the bulk. There are two main types of atomic surface rearrangement [16–18]: relaxation; reconstruction.

The surface relaxation is understood as the difference between the distances between the last crystallographic planes parallel to the plane of the boundary with vacuum, and the distances between the same planes in the bulk. It is assumed that the arrangement of atoms in the last plane completely coincides with the arrangement of atoms in all other planes parallel to it.

In turn, the relaxation is subdivided into normal and lateral (the latter is also called parallel or tangential). Normal relaxation corresponds to the case when the atomic structure of the upper layer is the same as in the volume, but the distance between the upper and second layer differs from the distance between the planes in the volume. In its pure form, normal relaxation is observed in metals.

With rare exceptions, the surface of most metals is unreconstructed and subject to relaxation. For low-index planes, relaxation is, as a rule, purely normal. Some high index planes are characterized by a combination of normal and lateral relaxation.

The aluminum surface Al (110) is a typical example of relaxation of a low-index metal surface.

This is a purely normal relaxation (Fig. 3a). Like most metals, the first interlayer distance d_{12} is compressed [36]. The magnitude of this compression, normalized to the interlayer distance in the crystal volume, $\Delta_{12} = (d_{12} - d_{\text{bulk}})/d_{\text{bulk}}$, is -8.6 %. In general, for face-centered and bulk-centered metals this value is in the range from zero to several tens of percent, and it is higher for surfaces with a low packing density of atoms.

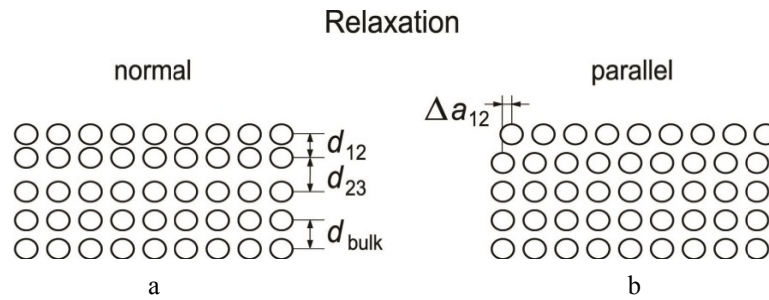


Figure 3. Normal (a) and lateral (b) surface relaxation

Deviations of the interlayer distance from the bulk value decrease with depth, and often oscillatorily. In particular, in the case of the Al (110) surface, the second interlayer distance is stretched by + 5.0 %, and the third is again compressed, albeit slightly, by -1, 6 %.

On the surfaces of some noble and semi-noble face-centered metals (for example, Au, Ir and Pt), as well as transition-centered metals (W and Mo), there are reconstructions.

Electric double layer in metals

The metal surface can be escaped only by conduction electrons the energy of which is sufficient to overcome the potential barrier present on the surface [37, 38]. The removal of an electron from the outer layer of the ions of the lattice leads to the appearance in the place that left the electron an excessive positive charge. Coulomb interaction with this charge causes an electron, the speed of which is not very large to return. As a result, the metal is surrounded by a thin cloud of electrons. Together with the outer layer of ions, this cloud forms a double electric layer. The forces acting on an electron in such a layer are directed inside the metal. The work done against these forces during the transfer of an electron from a metal to the outside, goes to increase the potential energy of the electron. Due to the fact that the thickness of the double layer coincides in order of magnitude with the size of the atom, the field strength in the layer reaches values of the order of 108 V/cm, which makes it possible to balance the gigantic internal pressure of the electron gas.

The thickness of the space charge region is determined by the concentration of free charge carriers n_0 in the material: $\ell_D \approx 1/\sqrt{n_0}$. Thus, for example, in BaTiO₃ $\ell_D \sim 2 \cdot 10^{-7}$ cm, and the corresponding near-surface concentration of charge carriers is $n_0 \sim 5 \cdot 10^{20}$ cm⁻³. When the electron density in the metal is $n_0 \sim 10^{23}$ cm⁻³ $\ell_D \approx 0.3 \cdot 10^{-11}$ cm. The total electron energy in the metal is composed of the potential and kinetic energies. At absolute zero, the values of the kinetic energy of the conduction electrons are in the range from zero to the energy E_{\max} coinciding with the Fermi level. In Figure 4 energy levels of the conduction band are inscribed in the potential well.

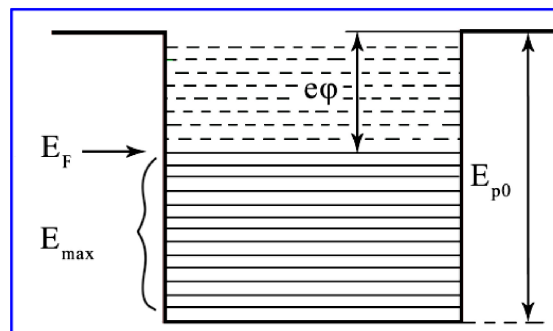


Figure 4. Diagram of the energy levels of the metal

To remove metal outside the metal, different electrons must be given dissimilar energy. Thus, an electron located at the lowest level of the conduction band must be given energy E_{p0} ; for an electron located at the Fermi level, the energy $E_{p0} - E_{\max} = E_{p0} - E_F$ is sufficient.

The lowest energy that an electron needs to communicate in order to remove it from a solid or liquid body into a vacuum is called the work function. The work output is usually denoted by $e\phi$, where ϕ is a quantity called the output potential. The electron work function of a metal is determined by the expression:

$$e\phi = E_{p_0} - E_F. \tag{4}$$

The thickness of the surface layer of atomically smooth metals

In [39, 40] we obtained a formula that describes the dependence of the physical property of a solid on its size:

$$A(h) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \tag{5}$$

here A_0 is the physical property of the massive sample; $A(h)$ is the physical property of a small particle or thin film; d is a dimensional parameter.

For the size parameter, we have obtained the formula [39, 40]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \tag{6}$$

here σ is the surface tension of the bulk sample; v is the molar volume; R is the gas constant; T temperature.

For $h \leq d$, formula (5) loses its physical meaning ($A(h) \rightarrow \infty$), so we will define the function $A(h)$ in this area so that at the point $h = 0$, the function $A(h)$ turns to zero (Fig. 5). This condition is fulfilled when the function (2) is rewritten as:

$$A(h) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+h}\right). \tag{7}$$

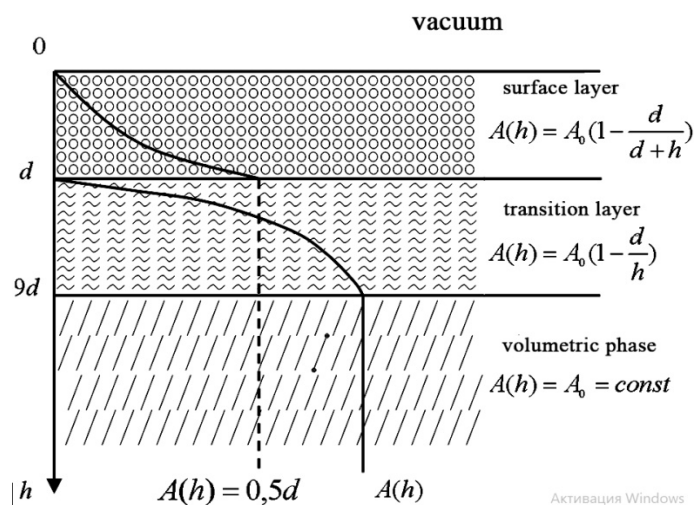


Figure 5. Schematic representation of the surface layer

The values of the parameter d for some metals are given in Table. The experimental value for atomically smooth surfaces of gold crystals, obtained in the geometry of sliding x-rays [41], is 2.4 nm. This almost coincides with Table.

However, the size dependence of the physical properties of solids begins at $h \approx 10d$. We call it the thickness of the nanostructure and denote (II).

The thickness of the surface layer (I) of some metals

Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm
Li	0,7	Sr	5,8	Sn	1,4	Cd	1,3	Fe	2,2	Gd	5,3
Na	1,5	Ba	6,2	Pb	1,8	Hg	0,6	Co	2,0	Tb	5,3
K	2,6	Al	1,5	Se	1,3	Cr	2,7	Ni	1,9	Dy	5,3
Rb	2,9	Ga	0,6	Te	2,5	Mo	4,6	Ce	3,8	Ho	5,5
Cs	3,6	In	1,1	Cu	1,6	W	5,8	Pr	4,2	Er	5,5
Be	1,3	Tl	1,9	Ag	2,2	Mn	2,0	Nd	4,5	Tm	5,2
Mg	2,2	Si	3,4	Au	2,3	Tc	3,6	Sm	4,4	Yb	4,6
Ca	4,9	Ge	2,8	Zn	1,1	Re	4,6	Eu	5,8	Lu	5,7

In [39, 40] we showed that the surface tension with high accuracy is given by:

$$\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3} T_m, \quad (8)$$

where T_m is the melting point (K) of the bulk sample: $\sigma [J/m^2]$.

If we substitute (8) into (6) at $T = T_m$, we obtain that the thickness of the surface layer (l) of an atomically smooth solid is equal to:

$$d = 0,17 \cdot 10^{-3} \cdot v. \quad (9)$$

For gold, $v = 10.21 \text{ (cm}^3/\text{mol)} = 10.21 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$; $d \text{ (Au)} = 1.74 \text{ nm}$ (at $T_m = 1337 \text{ K}$). From the dependence $d_{300} = T_m/d \text{ (Au)} \cdot T_{300}$ follows: $d_{300} = 2.23 \text{ nm}$. This value is slightly (3%) different from the value given in Table.

Orientalional phase transition and Landau theory

It follows from Figure 5 that at $h = d$, an orientational phase transition of the λ type occurs in the nanostructure (Fig. 5), which is associated with surface reconstruction and relaxation processes [36]. There is an opinion that size plays a role in temperature in nanostructures. When $h = d$, in particular, the Hall-Petch law is changed to the opposite [42] and other phenomena.

In order to describe phase transitions in nanostructures, various models have been proposed, among which we can mention the Landau mean field method, in which the order parameter is used [43]. We will use the Landau theory, replacing the temperature T with the coordinate h .

In Landau's theory, the temperature-dependent order parameter is associated with crystal symmetry. In this case, in one of the phases (as a rule, in the high-temperature phase), the system is not ordered and $\eta = 0$. In the ordered phase (usually low-temperature) $\eta \neq 0$.

According to Landau, the thermodynamic potential of the system is expanded in a row in the parameter η :

$$F(h, \eta) = F_0(h) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (10)$$

where $F_0(h)$ ($T = h$) is the part of the free energy independent of η , and the coefficients A, B, \dots may depend on h . From the condition of thermodynamic equilibrium of the existence of a phase, there should be a minimum of its free energy, at which $\partial F/\partial \eta = 0$. From here it is obvious that the coefficient for the first degree should be zero: $\partial F/\partial \eta = A = 0$ (all subsequent terms of the decomposition $\partial F/\partial \eta$ are equal to zero, since in the unordered phase $\eta = 0$). In addition, in most cases, the disordered (high-temperature) phase is centrosymmetric, so that the minimum $F(\eta)$ in the vicinity of $\eta = 0$ should be symmetric. Therefore, the decomposition $\partial^2 F/\partial^2 \eta$ must be characterized by an even series (polynomial). For this reason, all coefficients with odd powers η in expression (10) must vanish. This gives grounds to rewrite the expression for the thermodynamic potential in the following form:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4 + (1/6\gamma)\eta^6 + \dots, \quad (11)$$

where α, β and γ — are the coefficients of the decomposition of the thermodynamic potential with respect to the order parameter: $F(\eta)$. For them, new notation is used - instead of B, D, \dots , and the coefficients $1/2, 1/4, \dots$ are introduced only in order to simplify the expressions obtained by differentiating the thermodynamic potential. When analyzing the expansion (11), we can conclude that the dependence of the coefficient α on h is sharp (critical). The dependence of β and γ on h is not critical, so that it can be neglected.

By expanding the dependence $\alpha(h)$ in a series in a small (in the vicinity of the transition) parameter $(h-\theta)$ and limiting ourselves to the first member of this series, we have:

$$\alpha = \alpha_0(h-\theta), \quad (12)$$

where α_0 is a coefficient independent of h .

In Landau's theory, the character of the FP (features of the second kind or the first kind) is determined by the sign of the coefficient of the fourth power of the order parameter: η^4 . In the case of $\beta > 0$, we have a second-order phase transition, and in this case, taking the coefficient at η^6 (and at higher degrees of the order parameter) becomes unnecessary, since the stability of the system is already provided by the condition of a positive value of the parameter. Thus, for the thermodynamic description of the FP2 in the centrosymmetric disordered phase, the expansion of $\Phi(h, \eta)$ in the order parameter takes the form of a finite polynomial:

$$F(h, \eta) = F_0(h) + (1/2\alpha)\eta^2 + (1/4\beta)\eta^4, \quad (13)$$

where $\alpha = \alpha_0(h-\theta)$ and $\beta > 0$.

The specific form of the function (13) depends on the physical meaning of the order parameter.

According to microscopic changes in the structure, phase transitions are divided into displacement type and order-disorder type transitions.

The order parameter for order-disorder phase transitions is described as follows. A change in the symmetry of a crystal can occur as a result of the redistribution of the probability that atoms are located at different equilibrium positions in the unit cell. Suppose that there are two such positions and they are «populated» respectively with a concentration of N_1 and N_2 atoms — the number of atoms located respectively in positions 1 and 2. At sufficiently high temperatures, these positions are uniformly populated, the probability of finding an atom in each of them is the same: $N_1 = N_2$. Since on average (for example, on average over time) the internal atom is in the center of the cell, the symmetry of the structure does not change. The phase transition into an ordered phase with decreasing temperature manifests itself as the appearance of the difference in the probabilities of finding a particle in different positions, that is, the difference in the number of particles in these positions. At the phase transition point, the value becomes nonzero:

$$\eta = (N_1 - N_2) / (N_1 + N_2). \quad (14)$$

Structural phase transitions in which symmetry changes occur as a result of the redistribution of particles over previously equally probable positions are called order-disorder transitions.

In order for the phase transition point to correspond to a steady state, the thermodynamic potential must have a minimum at this point:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 2A_0\eta + 4C_0\eta^3 = 0; \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} &= 2A_0 + 12C_0\eta^2 > 0. \end{aligned} \quad (15)$$

From (15) it follows that:

$$\begin{aligned} h > d & \quad \eta = 0 \quad A_0 > 0; \\ h < d & \quad \eta = \sqrt{-\frac{A_0}{2C_0}}. \end{aligned} \quad (16)$$

The second postulate of the Landau theory is a linear dependence on h of the coefficient A_0 near the transition under the condition of constant pressure:

$$A_0(h) = \alpha_0(h-d), \quad (17)$$

where $\alpha_0 = (\partial A_0 / \partial h)_{h=d} = \text{const}$.

It is assumed that C_0 does not depend on h . Thus, the value of the order parameter η for $h < d$ is:

$$\eta = \sqrt{\frac{\alpha_0(d-h)}{2C_0}}. \quad (18)$$

Entropy near the phase transition point:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial h} = -S_0 - \frac{\partial A_0}{\partial h} \cdot \eta^2. \quad (19)$$

In the symmetric high-temperature phase, $\eta = 0$, $S = S_0$; with $h < d$:

$$S = S_0 + \frac{A_0}{2C_0} \frac{\partial A_0}{\partial h} = S_0 + \frac{\alpha_0^2}{2C_0} (h - d). \quad (20)$$

Note that the resulting function $S(h)$ is continuous. Now you can find the values of heat capacity $C_p = h \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_p$ in both phases with $h = d$. In the low-temperature phase $C_p = C_{p_0} + \frac{\alpha_0^2 d}{2C_0}$, in the high-temperature phase $C_p = C_{p_0}$, where $C_{p_0} = h \frac{\partial S_0}{\partial h}$. Heat capacity jump during phase transition:

$$\Delta C_p = \frac{\alpha_0^2 \cdot d}{2C_0}. \quad (21)$$

From Table and Figure 3 it follows that $\Delta C_p = 0.5d = 1.15$ (J/mol•K). In [44], the molecular dynamics calculations of the heat capacity of gold with particle sizes from 1.5 to 5.5 nm were performed (Fig. 6). From Figure 6 that $\Delta C_p \approx 1.65$ (J/mol•K), which is close to that obtained by us, given the proximity of computer calculations.

The lattice parameter of gold is $a = 0.4$ nm. So the d(I) layer contains about 3 monolayers of atoms of gold and d(II) — about 60 monolayers of gold.

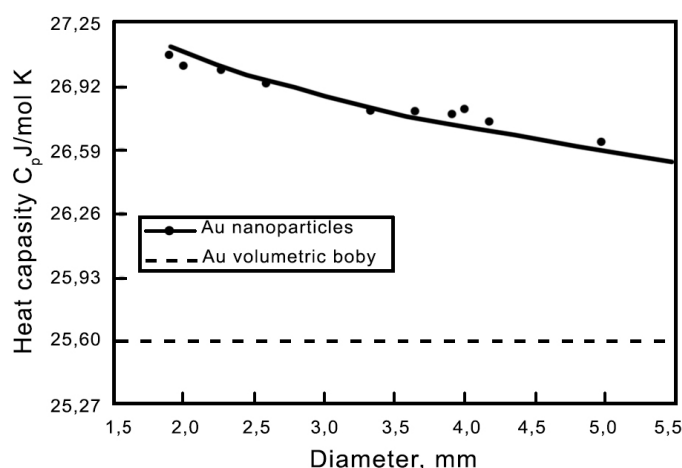


Figure 6. Gold Heat Capacity [44]

The above results can give a significant impetus to the research of atomically smooth metals and other compounds.

The work was performed under the program of the MES RK Grants No. 0118PK000063 and No. Φ .0780.

References

- 1 Wolf E.L. Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience / E.L. Wolf. — Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004. — 174 p.
- 2 Dupas C. Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics / C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani (Eds.). — Springer-Berlin-Heidelberg-New York, 2007. — 823 p.
- 3 Sattler K.D. Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics / K.D. Sattler. — CRC Press, 2011. — 780 p.
- 4 Raz J. Nanoparticles / J. Raz. — Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co., KG, 2015. — 283 p.
- 5 Rogers B. Nanotechnology: understanding small systems / B. Rogers, J. Adams, S. Pennathur. — Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group, 2015. — 407 p.
- 6 Encyclopedia of nanotechnology / Bharat Bhushan, editor. — Dordrecht: Springer, 2016. — 946 p.

- 7 Biomedical nanomaterials: from design to implementation / edited by Thomas J. Webster and Hilal Yazici. — London, England: The Institution of Engineering and Technology, 2016. — 337 p.
- 8 Ngô Ch. Our nanotechnology future / Ch. Ngô, J.B. Natowitz. — Chicago: University of Chicago Press, 2017. — 243 p.
- 9 Mokkalapati S. Nanowires for energy applications / S. Mokkalapati, Ch. Jagadish. — Cambridge, MA: Academic Press, 2018. — 536 p.
- 10 Roy S. Nanotechnology: synthesis to applications / S. Roy, Ch.K. Ghosh & Ch.K. Sarkar. — Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2018. — 328 p.
- 11 Prutton M. Introduction to surface physics / M. Prutton. — Clarendon Press, 1994 — 196 p.
- 12 Starzynski G. Natural surface layer of metals / G. Starzynski & W. Gambin // *Acta Physica Polonica*. — 1996. — Vol. 89, No. 3. — P. 377–381.
- 13 Davis J.R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance / J.R. Davis. — ASM International, 2001. — 279 p.
- 14 Davim J.P. Materials and Surface Engineering / J.P. Davim. — Woodhead Publishing, 2012. — 308 p.
- 15 Dearnley P.A. Introduction to Surface Engineering / P.A. Dearnley. — Cambridge University Press, 2017. — 314 p.
- 16 Venables J.A. Introduction to Surface and Thin Film Processes / J.A. Venables. — Cambridge University Press, 2003. — 293 p.
- 17 Desjonqueres M.-C. Concepts in Surface Physics / M.-C. Desjonqueres, D. Spanjaard. — Springer Science & Business Media, 2012. — 607 p.
- 18 Mamonova M.V. Surface Physics: Theoretical Models and Experimental Methods / M.V. Mamonova, V.V. Prudnikov, I.A. Prudnikova. — CRC Press, 2016. — 384 p.
- 19 Hoffman D.M. Handbook of vacuum Science and Technology / D.M. Hoffman, B. Singh, J.H. Thomas. — Academic Press, 1998. — 836 p.
- 20 Baird D. Probing the History of Scanning Tunneling Microscopy / D. Baird, A. Shew. — Amsterdam: IOS Press, 2004. — P. 145–156.
- 21 Paul W. Atomically defined tips in scanning probe microscopy / W. Paul. — Montreal, Québec, Canada, 2013. — 284 p.
- 22 Chen C.J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy / C.J. Chen. — Oxford University Press, 2015. — 488 p.
- 23 Logeeswaran V.J. Ultra-smooth metal surfaces generated by pressure-induced surface deformation of thin metal films / V.J. Logeeswaran, M.-L. Chan, Y. Bayam // *Appl. Phys. A — Materials Science & Processing*, 2007. — 6 p.
- 24 Barquist C.S. Low temperature transport measurements on atomically smooth metallic and oxygen deficient strontium titanate / C.S. Barquist, I.H. Kwak, J. Bauer, T. Edmonds, A. Biswas, Y. Lee // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2014. — 568. — 052004.
- 25 Kho K.W. Sub-micron free-standing metal slabs with dielectric nano-voids of arbitrary shapes embedded beneath atomically-flat surface / K.W. Kho, Z.X. Shen, M. Olivo // *Optical Society of America*. — 2011. — Vol. 19, No. 11. — P. 10518–10534.
- 26 Bittner A.M. Clusters on soft matter surfaces / A.M. Bittner // *Surface Science Reports*. — 2006. — Vol. 61. — P. 383–428.
- 27 Quan J.J. Atomic assembly of metal surfaces and interfaces / J.J. Quan, X.W. Zhou, H.N.G. Wadley // *Surface Science*. — 2006. — Vol. 600. — P. 4537–4547.
- 28 Leandro L. Ultrathin, Ultrasoft Gold Layer on Dielectrics without the Use of Additional Metallic Adhesion Layers / L. Leandro, R. Malureanu, N. Rozlosnik, A. Lavrinenko // *A C S Applied Materials and Interfaces*. — 2015. — 7(10). — P. 5797–5802.
- 29 Ivchenko V.A. Development of Amorphized States in Subsurface Metal Regions under Radiation Exposure / V.A. Ivchenko // *Technical Physics Letters*. — 2013. — Vol. 39. — No. 4. — P. 357–359.
- 30 Folsch S. From atomic kinks to mesoscopic surface patterns: Ionic layers on vicinal metal surfaces / S. Folsch, A. Riemann, J. Repp, G. Meyer & K.H. Rieder // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Vol. 66. — P. 161409–1 — 161409–4.
- 31 Chen S.-W. ITO–Ag alloy–ITO film with stable and high conductivity depending on the control of atomically flat interface / S.-W. Chen, C.-H. Koo // *Materials Letters*. — 2007. — Vol. 61. — P. 4097–4099.
- 32 Tamm I.E. Über eine mögliche Art der Elektronenbildung an Kristalloberflächen / I.E. Tamm // *Z. Phys.* — 1932. — Bd. 76. — S. 849–854.
- 33 Shockley W. Electronic energy bands in sodium chloride / W. Shockley // *Physical Review*. — 1936. — Vol. 50. — P. 754–759.
- 34 Pedersen K. Quantum size effects in nanostructures / K. Pedersen. — Aalborg University, 2006. — 33 p.
- 35 Pashkovskii A.B. Electron passage through quantum-size structures in high-frequency fields / A.B. Pashkovskii // *JETP*, 1996. — 82 (5). — 1779–1805.
- 36 Aghemenl Oh. E. Surface relaxation and surface energy of face-centered Cubic metals / Oh.E. Aghemenl, S.E. Iyayi, G.O. Avwir // *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* — 2006. — Vol. 10 (1). — P. 37–42.
- 37 Patra C.N. Electric double layer at a metal/electrolyte interface: A density functional approach / C.N. Patra, S.K. Ghosh // *J. Chem. Phys.* — 1995. — Vol. 102. — P. 2556–2566.
- 38 Lu H. Electron work function—a promising guiding parameter for material design / H. Lu, Z. Liu, X. Yan, D. Li, L. Parent, H. Tian // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 24366–24372.
- 39 Юров В.М. Поверхностное натяжение твердых тел / В.М. Юров // *Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика*. — 2007. — № 1(45). — С. 23–29.
- 40 Yurov V.M. Superficial tension of pure metals / V.M. Yurov // *Eurasian Physical Technical Journal*. — 2011. — Vol. 8. — № 1(15). — P. 10–14.
- 41 Guo J. X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques / J. Guo. — WILEY-VCH, Verlag, 2010. — 263 p.

42 Юров В.М. Механическая прочность металлических наноструктур / В.М. Юров // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2013. — № 3 (71). — С. 56–61.

43 Maritan A. Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena from semiinfinite ising models / A. Maritan, G. Langie & J.O. Indekeu // Physica A. — 1991. — Vol. 170. — P. 326–354.

44 Гафнер Ю.Я. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, Cu, Pd, Au / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.С. Байдышев // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116. — № 6. — С. 602–609.

В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас, О.Н. Завацкая

Металдардың беткі қабатындағы құрылымдық фазалық өту

Мақалада таза металдардың бетіндегі түрлі құбылыстарға шолу ұсынылған. Тамм және Шоклидің беттік күйлерінің пайда болуы; кванттық өлшем эффектілері; электрлі қос қабат, металдан электрондардың шығу жұмысы. Қазіргі тұжырымдамаларға сәйкес, беттік қабат — көлем мен термодинамикалық тепе-теңдікте болатын өте жұқа фаза. Металдардың беткі қабатының жаңа моделі ұсынылған. Беткі қабаттағы құрылымдық фазаға өтуге баса назар аударылады. Бұл мәселені біз алғаш рет көтеріп отырмыз. Наноқұрылымдардағы фазалық өтулерді сипаттау үшін әртүрлі модельдер ұсынылды, олардың ішінде реттілік параметрін қолданатын Ландаудың орташа өріс әдісін атап өтуге болады. Ландау теориясын пайдаланып, T температурасын h координатпен ауыстырамыз. Эксперимент көрсеткендей, жылусыйымдылығының секірісі $\Delta C_p = 0, d = 1,15$ (Дж/моль·К). Жүргізілген молекулалық динамикалық есептеулер бөлшектердің өлшемдері 1,5-тен 5,5 нм дейінгі алтынның жылусыйымдылығы $\Delta C_p \approx 1,65$ (Дж/моль·К) болатынын көрсетті. Алтынның тор параметрі $a = 0,4$ нм құрайды. Демек, D (I) қабаты алтын атомдарының 3 моноқабатынан және D (II) – алтынның 6 моноқабатынан тұрады.

Кілт сөздер: беткі қабат, наноқұрылым, фазалық өту, Ландау теориясы, жылу сыйымдылығы.

В.М. Юров, С.А. Гученко, В.Ч. Лауринас, О.Н. Завацкая

Структурный фазовый переход в поверхностном слое металлов

В статье дан обзор различных явлений на поверхности чистых металлов: возникновение поверхностных состояний Тамма и Шокли; квантово-размерные эффекты; двойной электрический слой, работа выхода электронов из металла. Согласно современным представлениям поверхностный слой представляет собой очень тонкую фазу, находящуюся в термодинамическом равновесии с объемом. Предложена новая модель поверхностного слоя металлов. Основное внимание уделено структурному фазовому переходу в поверхностном слое. Этот вопрос поднимается нами впервые. Для описания фазовых переходов в наноструктурах предложены различные модели, среди которых можно отметить метод среднего поля Ландау, в котором используется параметр порядка. Мы воспользуемся теорией Ландау, заменяя температуру T на координату h . Экспериментально показано, что скачок теплоемкости $\Delta C_p = 0, d = 1,15$ (Дж/моль·К). Проведенные расчеты методом молекулярной динамики теплоемкости золота при размерах частиц от 1,5 до 5,5 нм показали, что $\Delta C_p \approx 1,65$ (Дж/моль·К). Это близко к полученному нами результату, учитывая приближенность компьютерных расчетов. Параметр решетки золота $a = 0,4$ нм. Значит, слой d (I) содержит около 3 монослоев атомов золота и d (II) – около 6 монослоев золота.

Ключевые слова: поверхностный слой, наноструктура, фазовый переход, теория Ландау, теплоемкость.

References

- 1 Wolf, E.L. (2004). *Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- 2 Dupas, C., Houdy, P., & Lahmani, M. (Eds.) (2007). *Nanoscience: Nanotechnologies and Nanophysics*. Springer-Berlin-Heidelberg-New York. – 823 p.
- 3 Sattler, K.D. (2011). *Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics*. CRC Press.
- 4 Raz, J. Nanoparticles (2015). Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co., KG.
- 5 Rogers, B., Adams J., & Pennathur, S. (2015). *Nanotechnology: understanding small systems*. Boca Raton: CRC Press, Taylor&Francis Group.
- 6 Encyclopedia of nanotechnology / Bharat Bhushan, editor. (2016). Dordrecht: Springer.
- 7 Thomas, J. Webster & Hilal, Yazici. (Eds.). (2016). *Biomedical nanomaterials: from design to implementation*. London, England: The Institution of Engineering and Technology.

- 8 Ngô, Ch., & Natowitz, J.B. (2017). *Our nanotechnology future*. Chicago: University of Chicago Press.
- 9 Mokkaapati, S., & Jagadish, Ch. (2018). *Nanowires for energy applications*. Cambridge, MA: Academic Press.
- 10 Rov, S., Ghosh, Ch.K., & Sarkar, Ch.K. (2018). *Nanotechnology: synthesis to applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor&Francis Group.
- 11 Prutton, M. (1994). *Introduction to surface physics*. Clarendon Press.
- 12 Starzynski, G., & Gambin, W. (1996). Natural surface layer of metals. *Acta Physica Polonica, Vol. 89, No. 3*, 377–381.
- 13 Davis, J.R. (2001). *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*. ASM International.
- 14 Davim, J.P. (2012). *Materials and Surface Engineering*. Woodhead Publishing.
- 15 Dearnley, P.A. (2017). *Introduction to Surface Engineering*. Cambridge: Cambridge University Press.
- 16 Venables, J.A. (2003). *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge: Cambridge University Press.
- 17 Desjonqueres, M.-C., & Spanjaard, D. (2012). *Concepts in Surface Physics*. Springer Science & Business Media.
- 18 Mamonova, M.V., Prudnikov, V.V., & Prudnikova, I.A. (2016). *Surface Physics: Theoretical Models and Experimental Methods*. CRC Press.
- 19 Hoffman, D.M., Singh, B., & Thomas, J.H. (1998). *Handbook of vacuum Science and Thechnology*. Academic Press.
- 20 Baird, D., & Shew, A. (2004). *Probing the History of Scanning Tunneling Microscopy*. Amsterdam: IOS Press.
- 21 Paul, W. (2013). *Atomically defined tips in scanning probe microscopy*. Montreal, Québec, Canada.
- 22 Chen, C.J. (2015). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford: Oxford University Press.
- 23 Logeeswaran, V.J., Chan, M.-L., & Bayam, Y. (2007). Ultra-smooth metal surfaces generated by pressure-induced surface deformation of thin metal films. *Appl. Phys. A – Materials Science & Processing*, 6.
- 24 Barquist, C.S., Kwak, I.H., Bauer, J., Edmonds, T., Biswas, A., & Lee, Y. (2014). Low temperature transport measurements on atomically smooth metallic and oxygen deficient strontium titanate. *Journal of Physics: Conference Series*, 568, 052004.
- 25 Kho, K.W., Shen Z.X., & Olivo M. (2011). Sub-micron free-standing metal slabs with dielectric nano-voids of arbitrary shapes embedded beneath atomically-flat surface. *Optical Society of America, Vol. 19, No. 11*, 10518–10534.
- 26 Bittner, A.M. (2006). Clusters on soft matter surfaces. *Surface Science Reports, Vol. 61*, 383–428.
- 27 Quan, J.J., Zhou, X.W., & Wadley, H.N.G. (2006). Atomic assembly of metal surfaces and interfaces. *Surface Science, Vol. 600*, 4537–4547.
- 28 Leandro, L., Malureanu, R., Rozlosnik, N., & Lavrinenko, A. (2015). Ultrathin, Ultrasooth Gold Layer on Dielectrics without the Use of Additional Metallic Adhesion Layers. *A C S Applied Materials and Interfaces*, 7(10), 5797–5802.
- 29 Ivchenko, V.A. (2013). Development of Amorphized States in Subsurface Metal Regions under Radiation Exposure. *Technical Physics Letters, Vol. 39, No. 4*, 357–359.
- 30 Folsch, S., Riemann, A., Repp, J., Meyer G., & Rieder, K.H. (2002). From atomic kinks to mesoscopic surface patterns: Ionic layers on vicinal metal surfaces. *Phys. Rev. B, Vol. 66*, 161409-1–161409-4.
- 31 Chen, S.-W., & Koo, C.-H. (2007). ITO–Ag alloy–ITO film with stable and high conductivity depending on the control of atomically flat interface. *Materials Letters, Vol. 61*, 4097–4099.
- 32 Tamm, I.E. (1932). Über eine mögliche Art der Elektronenbildung an Kristalloberflächen [About a possible way of electron formation on crystal surfaces]. *Z. Phys., Bd. 76*, 849–854 [in German].
- 33 Shockley, W. (1936). Electronic energy in sodium chloride. *Physical Review, Vol. 50*, 754–759.
- 34 Pedersen, K. (2006). *Quantum size effects in nanostructures*. Aalborg University.
- 35 Pashkovskii, A.B. (1996). Electron passage through quantum-size structures in high-frequency fields. *JETP, 82 (5)*, 1779–1805.
- 36 Aghemenl, Oh.E., Iyayi, S.E., & Avwir, G.O. (2006). Surface relaxation and surface energy of face –centered Cubic metals. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt., Vol. 10 (1)*, 37–42.
- 37 Patra, C.N., & Ghosh, S.K. (1995). Electric double layer at a metal/electrolyte interface: A density functional approach. *J. Chem. Phys., Vol. 102*, 2556–2566.
- 38 Lu, H., Liu, Z., Yan, X., Li, D., Parent, L., & Tian, H. (2016). Electron work function—a promising guiding parameter for material design. *Scientific Reports, Vol. 6*, 24366–24372.
- 39 Yurov, V.M. (2007). Poverkhnostnoe natiazhenie tverdykh tel [Surface tension of solids]. *Vestnik Karahandinskoho universiteta. Seriya Fizika, 1 (45)*, 23–29 [in Russian].
- 40 Yurov, V.M. (2011). Superfecial tension of pure metals. *Eurasian Physical Technical Journal, Vol. 8, 1(15)*, 10–14.
- 41 Guo, J. (2010). *X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy, and Scattering Techniques*. WILEY-VCH, Verlag.
- 42 Yurov, V.M. (2013). Mekhanicheskaiia prochnost metallicheskikh nanostruktur [Mechanical strength of metallic nanostructures]. *Vestnik Karahandinskoho universiteta. Seriya Fizika, 3 (71)*, 56–61 [in Russian].
- 43 Maritan, A., Langie, G., Indekeu, J.O. (1991). Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena from semiinfinite ising models. *Physica A, Vol. 170*, 326–354.
- 44 Gafner, Iy.Ia., Gafner, S.L., Zamylin, I.S., Redel, L.V., Baidyshev, V.S. (2015). Analiz teploemkosti nanoklasterov HTsK-metallov na primere Al, Ni, Cu, Pd, Au [Analysis of heat capacity of fcc-metal nanoclusters by the example of Al, Ni, Cu, Pd, Au]. *Fizika metallov i metallovedenie, Vol. 116, 6*, 602, 603 [in Russian].

ЖЫЛУ ФИЗИКАСЫ ЖӘНЕ ТЕОРИЯЛЫҚ ЖЫЛУ ТЕХНИКАСЫ

ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

THERMOPHYSICS AND THEORETICAL THERMOENGINEERING

DOI 10.31489/2019Ph1/61-66

ӨЖ 531.226.621.38

А.Ж. Сатыбалдин¹, Б.Р. Нүсіпбеков¹, З.К. Айтпаева¹, Фэнъюнь Ма², Н.Н. Омаров¹

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан;

²Синьцзян университеті, Үрімші, Қытай

(E-mail: zamik1981@mail.ru)

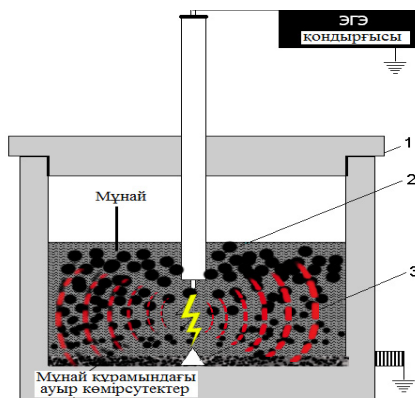
Мұнай құбырлары арқылы тасымалданатын мұнай өнімдерінің физика-химиялық қасиеттерін жақсартуға арналған үшэлектродты электрразрядты қондырғының әсері

Мақала мұнай өнімдерінің физика-химиялық қасиеттерін арттыру мақсатында қолданылған қондырғының жұмысына арналған. Құбыр желілерімен тасымалдау үшін жоғары тұтқырлы және жоғары парафинді майларға механикалық әсерімен байланысты майларды дайындау әдістері қазіргі таңда мұнай өңдеу зауыттарының өзекті мәселесі болып табылады. Әдістердің ішіндегі ең дамығаны электргидроимпульстік разрядтар әдісі болып табылады, ол күрделі құрылым бөлшектерінің өлшемдері мен формасын өзгерту арқылы майлы дисперсті жүйенің қасиеттерін реттеп отыруға мүмкіндік береді. Экологиялық таза синтетикалық сұйық отынды өндіруді жасау жоғары тұтқырлы мұнайды өңдеудің технологиялық үрдістерін жетілдіруді жобалайды. Мұндай міндетті шешу үшін берілетін мұнайдың физика-химиялық сипаттамаларын арттыру үшін мұнай құбыры арнасында электргидроимпульсті өңдеудің үшэлектродты жүйесі қолданылды және келесі факторларда: X_1 — өңдеу уақыты; X_2 — конденсатор батареясының сыйымдылығы; X_3 — разрядаралық ұзындық, X_4 — қосылатын шапшаңдатқыш мөлшері; X_5 — қосылатын сутегі доноры тәжірибе жұмыстары орындалды. Тәжірибелердің мәліметтері мақалада келтірілген. Жұмыстарды жоғары тұтқырлы көмірсу қосылыстарындағы әртүрлі кластағы қосылыстар үшін жүргізу қажет. Көмірсу қосылыстарының органикалық массасының өзгеріс механизмдерін тереңінен зерттеу жаңа жоғарытиімді гидрлеу үрдістерін өңдеуде негізгі талап болып табылады.

Кілт сөздер: мұнай өнімдері, электрод, электрразрядты қондырғы, соққы толқындары, конденсатор батареясының сыйымдылығы, разрядаралық ұзындық, сутек доноры, кинематикалық тұтқырлық, фракция шығымы, температура, жиілік.

Мұнайөңдеу зауыттарда мұнай қалдықтарының барлық түрі — мұнай қалдығы және құрамында мұнайы бар техногенді шикізаттар қалыптасады. Олар мұнай қалдықтарының шөгіндісінен, мұнай қалдығынан, тазалау процесінен пайда болады. Әсіресе мұнай тасымалдау құбырларының қабырғаларында түзілетін мұнай шөгінділері, мұнай қалдықтары және құрамында мұнайы бар техногенді шикізаттарды пайдаға асыру немесе жою күрделі техникалық міндет болып саналады [1]. Сондықтан мұнай қалдықтарын электргидроимпульстік технологиямен өңдеу және құрамында мұнайы бар техногенді шикізат сияқты ресурсты қорғайтын және экологиялық тұрғыдан таза технологияларды өңдеу Қазақстан Республикасында ғылымның дамуына басымдылық көрсетеді.

Осыған байланысты мақалада мұнай құбырларының ішкі беттерінде түзілетін қалдықтарды залалсыздандыру әдісі ұсынылып отыр. Бұл әдістің негізінде өңделетін шикізатқа электргидравликалық эффектiнiң электргидроимпульстік соққы толқындарының өзара әсері жатыр. Шикізаттың құрылымынан соққы толқындары өткен уақытта аса ірі молекулалардың ыдырауы, яғни минералды қоспалар мен көмір сутегі бөлінетіндігі, ескеріледі. Мұнай шөгінділерінің құрылымына соққы толқындар әсерінің жалпы сұлбесі 1-суретте көрсетілген.



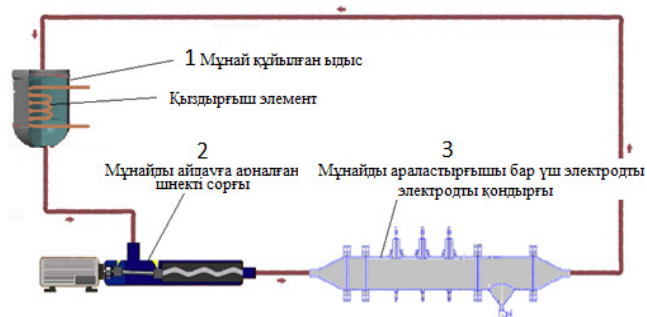
1 — диэлектрлі материалдан жасалған қақпақ; 2 — оң электрод; 3 — теріс электрод

1-сурет. Мұнайдың ауыр көмірсутекті құрылымына электрғидроимпульстік соққы толқындар әсерінің ықпал ету сұлбесі және өңдеу ұяшығы

Химиялық өнеркәсіпте және химиялық машина жасауда электрогидравликалық эффектін қолдану кейінгі жылдары жақсы қолға алынуда, дегенмен электрогидравликаның дамуында ең аз игерілген бағыт болып табылады [2].

Электрогидравликалық эффект көптеген физика-химиялық процестерді бастамашылық ететіні белгілі, себебі мұнай және мұнай өнімдерін электрогидравликалық өңдеу процесінде кавитациялық көпіршіктердің сығылуына байланысты түзілетін энергия көмірсутекті қосылыстардың үлкен молекулаларының атомдарының арасындағы химиялық байланысты үзу үшін қолданады [3].

Жоғарыда келтірілген ғылыми негізделерді алға тарта отырып, Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеттің физика-техникалық факультетінің «Гидродинамика және жылуалмасу» ғылыми-зерттеу зертханасында мұнайды тасымалдау құбырларының бойына орнатуға арналған үш электродты электрогидроимпульстік қондырғы жасалынып және зерттеулер жүргізілді [4, 5]. Төмендегі 2-суретте аталмыш үш электродты құбырразрядты қондырғының мұнай тасымалдау құбырына үйлестіру схемасы мен фотосуреті келтірілген.



2-сурет. Үш электродты құбырразрядты қондырғының мұнай тасымалдау құбырына үйлестіру схемасы мен фотосуреті

Зерттеу нысаны ретінде Атасу-Алашанькоу мұнай құбырының жұмыстық беттерінде түзілген мұнай қалдықтарының физика-химиялық қасиеттеріне жоғарыда келтірілген үш электродты құбыр разрядты қондырғының аса қуатты электрогидроимпульстік толқындарының әсері тәжірибе жүзінде зерттелді.

Тәжірибені ықтималдық-детерминдендірілген жоспарлау әдісін қолдану арқылы т.ғ.д, профессор С.В. Беляевтың (ҚР Білім және ғылым министрлігі Әбішев атындағы ХМИ) тапсырысы бойынша бағдарлама жасалынған болатын.

Атасу-Алашанькоу мұнай құбырларының жұмыстық беттерінде түзілген мұнай қалдықтарын электрогидроимпульстік әсер ету көмегімен өңдеу процесінің математикалық моделін құру және өңдеу процесінің тиімді шарттарын анықтау үшін тәжірибені ықтималдық-детерминдендірілген жоспарлау әдісін қолданумен зертханалық зерттеулер жүргізілді. Бұл әдісте әртүрлі факторлардың өзара әсері ескеріледі. Зерттелетін факторлар және олардың деңгейлері 1-кестеде көрсетілген.

Зерттелетін факторлар және олардың деңгейлері

Факторлар	Өлшем бірліктері	Деңгейлер			
		1	2	3	4
X_1 — өңдеу уақыты	мин	1	2	3	4
X_2 — конденсатор батареясының сыйымдылығы	мкФ	0,1	0,25	0,5	0,75
X_3 — разрядаралық ұзындық	мм	6	7	8	9
X_4 — қосылатын шапшаңдатқыш мөлшері	гр	2,17	4,34	6,51	8,68
X_5 — қосылатын сутегі доноры	мл	10	20	30	40

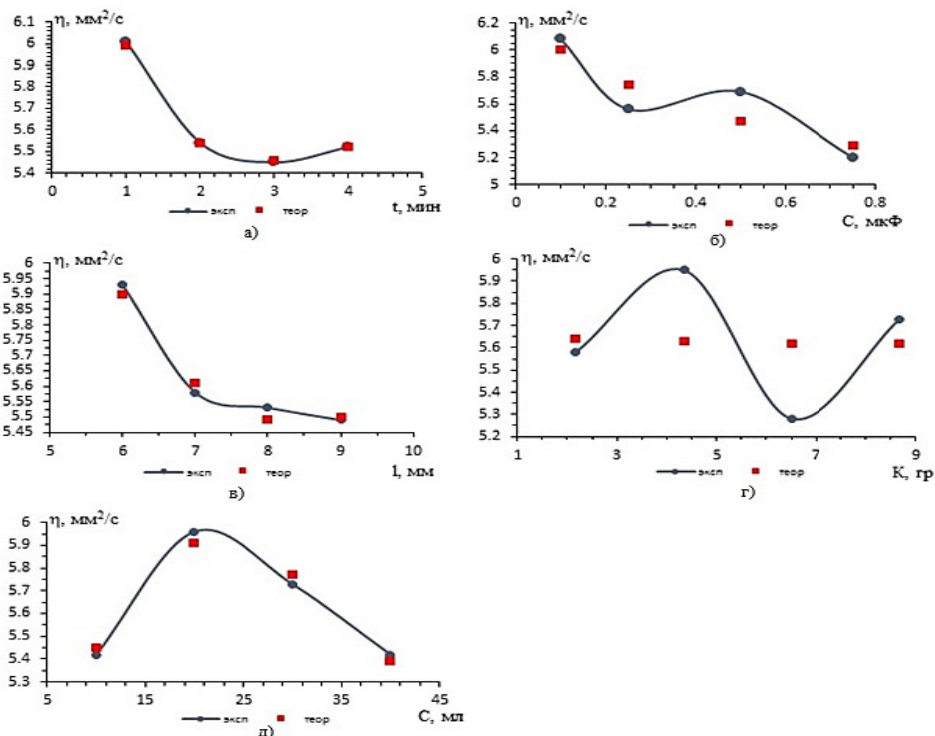
Бұл әдістің негізінде сызықсыз жиынтық корреляция жатыр. Айнымалы факторлар төрт деңгейде өзгеріп отырды. Тәжірибені жоспарлау матрицасы 2-кестеде көрсетілген. Матрицаның әрбір жолы тәжірибені жүргізу шарттарына жауап береді, әрі матрицаның құрылымы барлық тәжірибені жүргізу кезінде кез келген фактордың деңгейі барлық факторлардың әр деңгейімен бір рет кездесетіндей етіп жасалынған.

$Y_{1эксп.}$ және $Y_{2эксп.}$ бағаналарында алдын ала электргидроимпульстік соққы толқындар көмегімен өңделген мұнай қалдықтары фракцияларының кинематикалық тұтқырлығын және мұнай қалдығынан 300 °С дейін фракцияның шығымын анықтау бойынша барлық тәжірибелердің нәтижелері көрсетілген: $Y_{1эксп.}$ — тәжірибе нәтижелерінен алынған мұнай қалдығы фракцияларының кинематикалық тұтқырлығының есептік шамасы; $Y_{2эксп.}$ — тәжірибе нәтижелерінен алынған 300 °С дейін фракция шығымының есептік шамасы, ал $Y_{1теор.}$ және $Y_{2теор.}$ — Протодьяконов-Малышевтың жалпыланған теңдеуінің негізінде алынған мұнай қалдығы фракцияларының тұтқырлығының және 300 °С дейінгі жеңіл-орташа фракция шығымының есептік мәндері. Электргидроимпульстік әсер ету көмегімен Атасу-Алашанькоу мұнай құбырларының жұмыстық беттерінде түзілген мұнай қалдықтарын алдын ала өңдеу бойынша тәжірибені жоспарлау матрицасы төменде келтірілген.

Тәжірибені жоспарлау матрицасы

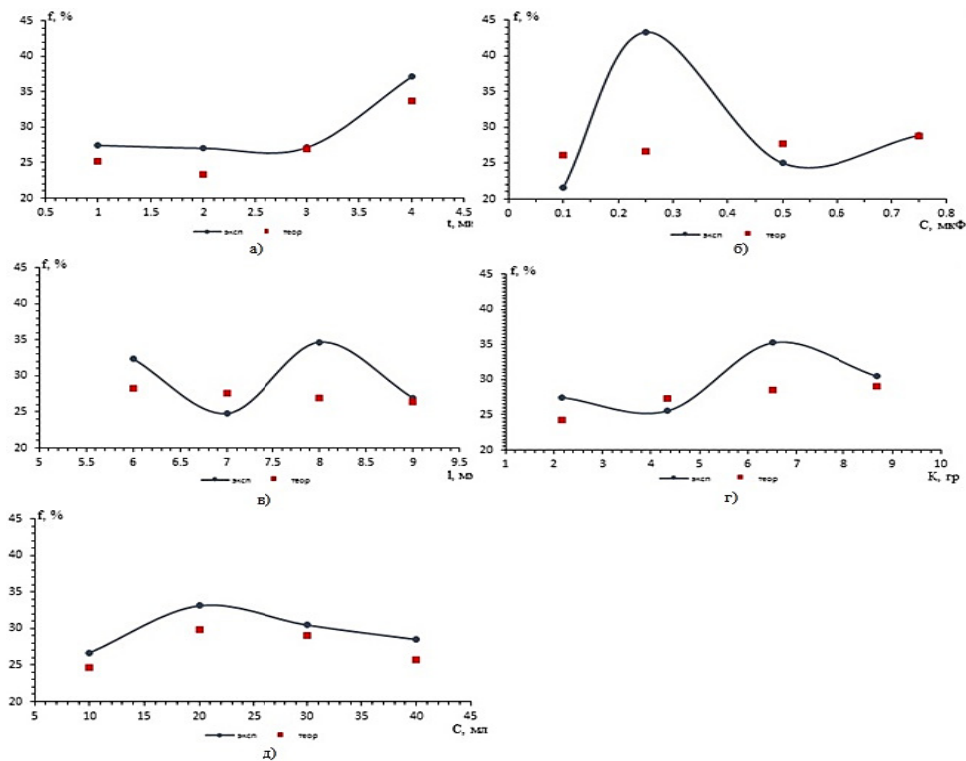
	Тәжірибе №	X_1 , мин	X_2 , мкФ	X_3 , мм	X_4 , гр	X_5 , мл	$Y_{1эксп.}$, мм ² /с	$Y_{1теор.}$, мм ² /с	$Y_{2эксп.}$, %	$Y_{2теор.}$, %
I	1	1	0,1	6	2,17	10	6,49	6,4753	16,75	19,3513
	2	1	0,25	7	4,34	20	6,53	6,3652	35,43	27,5111
	3	1	0,5	8	6,51	30	5,71	5,8326	34,07	28,1789
	4	1	0,75	9	8,68	40	5,32	5,2757	23,51	25,8662
II	5	2	0,1	7	6,51	40	5,36	5,6627	18,35	21,9999
	6	2	0,25	6	8,68	30	5,96	6,0648	44,92	27,0224
	7	2	0,5	9	2,17	20	5,72	5,553	20,79	22,2943
	8	2	0,75	8	4,34	10	5,12	4,8923	24,08	21,8885
III	9	3	0,1	8	8,68	20	6,22	5,9686	28,21	29,6722
	10	3	0,25	9	6,51	10	4,67	5,2587	40,54	23,9503
	11	3	0,5	6	4,34	40	5,91	5,3391	19,78	26,6007
	12	3	0,75	7	2,17	30	5,01	5,2556	19,98	27,2807
IV	13	4	0,1	9	4,34	30	6,23	5,9072	22,9	33,4732
	14	4	0,25	8	2,17	40	5,08	5,2635	52,35	28,1584
	15	4	0,5	7	8,68	10	5,4	5,1711	25,36	33,5923
	16	4	0,75	6	6,51	20	5,36	5,7338	47,99	39,8488

Әртүрлі факторлардың (X_1 — өңдеу уақыты; X_2 — конденсатор батареясының сыйымдылығы; X_3 — разряд аралық ұзындық; X_4 — қосылатын шапшаңдатқыш мөлшері; X_5 — қосылатын спирттің мөлшері) Атасу-Алашанькоу мұнай құбырының жұмыстық беттерінде түзілген мұнай қалдығы фракцияларының кинематикалық тұтқырлығына және 300 °С дейін фракция шығымына әсерінің графикалық тәуелділіктері 3- және 4-суреттерде көрсетілген.



X_1 — өңдеу уақытына; X_2 — конденсатор батареясының сыйымдылығына; X_3 — разрядаралық ұзындыққа; X_4 — қосылатын шапшаңдатқыш мөлшеріне; X_5 — қосылатын спирттің мөлшеріне

3-сурет. Мұнай қалдығы фракцияларының кинематикалық тұтқырлықтары төмендеуінің жеке тәуелділіктері



X_1 — өңдеу уақытына; X_2 — конденсатор батареясының сыйымдылығына; X_3 — разрядаралық ұзындыққа; X_4 — қосылатын шапшаңдатқыш мөлшеріне; X_5 — қосылатын сутегі донорының мөлшеріне

4-сурет. 300 °C дейін жеңіл және орташа фракциялар шығымының жеке тәуелділіктері

Жүргізілген зерттеулер үшэлектродты құбырразрядты қондырғының мұнай тасымалдау құбырларының жұмыстық беттерінде түзілген мұнай қалдықтарына электргидроимпульстік әсер ету басқа толқындық әдістермен салыстырғанда бірнеше артықшылықтарға ие екенін анықтауға мүмкіндік берді. Ең алдымен, бұл үзіліссіз-ағынды режимде процесті жүргізуге мүмкіндік беретін және өндірістік шарттарда ең тиімді болып табылатын үнемді тәсіл. Бұдан басқа, ол мұнай өнімдерін ары қарай тасымалдау үшін көмірсутекті шикізатты өндеудің жоғары дәрежесін, жеңіл фракциялардың жоғары шығымын қамтамасыз етеді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Бесов А.С. Деструкция углеводородов в кавитационной области в присутствии электрического поля при активации водными растворами электролитов / А.С. Бесов, К.Ю. Колтунов, С.О. Брулев // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29. — Вып. 5. — С. 71, 72.
- 2 Сатыбалдин А.Ж., Айтпаева З.К., Бакибаев А.А. Исследование влияния катализатора на углеводородный состав высоковязкой нефти при электрогидроимпульсной обработке / Актуальные вопросы и перспективы развития современной науки: материалы IV междунар. науч.-практ. конф. студ., аспирантов и молодых ученых. — СПб., 2017. — С. 83–87.
- 3 Сатыбалдин А.Ж. Квантово-химический расчет деструкции и гидрирования нефтяного асфальтена с помощью электрогидроимпульсных ударных волн / А.Ж. Сатыбалдин, Н.Р. Рахимжанова, А.Б. Каримова // Sciences of Europe. — 2017. — Vol. 1, No. 20 (20). — P. — 30–34.
- 4 Muratova A.K. Innovative method of processing oil products / A.K. Muratova, I.A. Kyrgyzalina, B.R. Nussupbekov, A.Zh. Satybaldin, Z.K. Aitpaeva // Bulletin of the University of Karaganda. Physics ser. — 2017. — No. 4 (88). — P. 53–58.
- 5 Satybaldin A.Zh. Method of definition thermodynamic functions of heavy oil organic mass processed by underwater spark discharge / A.Zh. Satybaldin, A.K. Muratova, I.A. Kyrgyzalina, Z.K. Aitpaeva, B.R. Nussupbekov, M.I. Baikenov // Bulletin of the university of Karaganda. Physics ser. — 2017. — No. 4 (88). — P. 59–65.

А.Ж. Сатыбалдин, Б.Р. Нусупбеков, З.К. Айтпаева, Фэнъюнь Ма, Н.Н. Омаров

Влияние трехэлектродно-разрядных установок на улучшение физико-химических свойств нефтепродуктов, транспортируемых по нефтепроводам

Способы подготовки масел для трубопроводного транспорта, связанные с механическим воздействием на высоковязкие и высокопарафиновые масла, сегодня являются актуальной проблемой для нефтеперерабатывающих заводов. Как известно, наиболее перспективным на сегодняшний день является метод электрогидроимпульсных разрядов, который позволяет регулировать свойства масляной дисперсной системы путем изменения размеров и форм сложных структурных единиц. Создание экологически чистого производства жидкого синтетического топлива предполагает совершенствование технологии модернизации высоковязкого нефтяного процесса. Для решения этой проблемы нами была использована трехэлектродная система электрогидроимпульсной обработки в канале нефтепровода для увеличения физико-химической характеристики подаваемой нефти. В статье приведены результаты экспериментальных данных. Такие расчеты должны проводиться с указанием различных классов соединений, содержащихся в высокомолекулярных углеводородных соединениях. Глубокое изучение механизма превращений органической массы углеводородного соединения является предпосылкой для разработки новых высокоэффективных процессов гидрирования.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, электрод, электроразрядная установка, ударные волны, емкость конденсаторной батареи, длина разряда, донор водорода, матрица, кинематическая вязкость, выход фракции, органическая масса, температура, частота.

A.Zh. Satybaldin, B.R. Nussupbekov, Z.K. Aitpaeva, Fengyun Ma, N.N. Omarov

The effect of three-electrode installations on the improvement of the physicochemical properties of petroleum products transported via pipelines

Methods for the preparation of oils for pipeline transport, associated with the mechanical effect on high-viscosity and high-paraffin oils, are today an actual issue for oil refineries. As it is known, today the most promising is the method of electrohydropulse discharges, which allows to adjust the properties of the oil

disperse system by changing the size and shape of complex structural units. Creating of an environmentally friendly production of liquid synthetic fuel involves improvement of the technology of upgrading a highly viscous oil process. In order to solve this problem, we used a three-electrode system of electro-impulse treatment in the pipeline to increase the physicochemical characteristics of the supplied oil, and the results of the experimental data are presented in this article. Such calculations should be carried out with an indication of the different classes of compounds contained in high molecular weight hydrocarbon compounds. A deep study of the mechanism of transformations of the organic mass of a hydrocarbon compound is a prerequisite for the development of new highly efficient hydrogenation processes.

Keywords: oil, oil products, electrode, electric discharge installation, shock waves, capacitor battery capacity, discharge length, hydrogen donor, matrix, kinematic viscosity, fraction yield, organic mass, temperature, frequency.

References

- 1 Besov, A.S., Koltunov, K.Yu., & Brulev S.O. (2003). Destruktsiia uhlevodorodov v kavitatsionnoi oblasti v prisutstvii elektricheskogo polia pri aktivatsii vodnymi rastvorami elektrolitov [The operation of hydrocarbons in the cavities in the presence of an electric field when activated by aqueous solutions of electrolytes]. *Pisma v ZhTF – Letters to the Journal of Technical Physics*, Vol. 29, 5, 71, 72 [in Russian].
- 2 Satybaldin, A.Zh., Aitpaeva, Z.K., & Bakibaev, A.A. (2017). Issledovanie vliianiia katalizatora na uhlevodorodnyi sostav vysokoviazkoi nefi pri elektrohidroimpulsnoi obrabotke [Investigation of the effect of catalyst on the hydrocarbon composition of high-viscosity oil during electrohydropulse treatment]. Retrieved from *Actual issues and prospects for the development of modern science: IV mezhdunarodnii nauchno-prakticheskaiia konferentsiia studentov, aspirantov i molodykh uchenykh – IV Intern. scientific-practical conference of students, graduate students and young scientists*. (pp. 83–87). Saint Petersburg [in Russian].
- 3 Satybaldin, A.Zh., Rahimzhanova, N.R., & Karimova, A.B. (2017). Kvantovo-khimicheskii raschet destrukttsii i hidrirovaniia neftianoho asfaltena s pomoshchiu elektrohidroimpulsnykh udarnykh voln [Quantum-chemical calculation of the degradation and hydrogenation of petroleum asphaltene using electrohydropulse shock waves]. *Sciences of Europe*, Vol. 1. No. 20(20), 30–34 [in Russian].
- 4 Muratova, A.K., Kyrgyzalina, I.A., Nussupbekov, B.R., Satybaldin, A.Zh., & Aitpaeva, Z.K. (2017). Innovatsionnyi metod pererabotki nefteproduktov [Innovative method of processing oil products]. *Bulletin of the University of Karaganda. Physics series*, 4 (88), 53–58.
- 5 Satybaldin, A.Zh., Muratova, A.K., Kyrgyzalina, I.A., Aitpaeva, Z.K., Nussupbekov, B.R., & Baikenov, M.I. (2017). Method of definition thermodynamic functions of heavy oil organic mass processed by underwater spark discharge. *Bulletin of the University of Karaganda. Physics series*, 4 (88), 59–65.

А.К. Хасенов¹, Б.Р. Нүсіпбеков¹, Д.Ж. Карабекова¹,
М. Стоев², Г.А. Булкаирова¹, А.Т. Құлжанбеков¹

¹Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан

²«Неофит Рилски» Оңтүстік-батыс университеті, Благоевград, Болгария
(E-mail:ayanbergen@mail.ru)

Электргидравликалық әдіспен жылу тарту құбырларын қатты қалдықтардан тазалау

Мақала жылуалмастырғыштарды ұзақ мерзімді пайдалану барысында құбырлардың және құбыр түйіндерінің ішкі беттерінде қақ қабаттарын құрайтын шөгінділерді тазалау әдісіне арналды. Қатты қақтар жылуалмасу үдерісінің тиімділігін айтарлықтай төмендететіндіктен, оларды тазалаудың әдістері қарастырылды. Құбырларды қақтан тазарту мәселелерін шешу үшін жабдықтардың әртүрлі түрлері қолданылуда. Олардың барлығында қолданылуына байланысты өз ерекшеліктері мен шектеулері бар. Өз тәжірибемізде жылуалмасу жабдығын тазалау бойынша барлық пайда болатын өндірістік міндеттерді шешетін жалғыз әдіс жоқ екеніне көзжеткіздік. Аппараттар мен құбырларды тазалауға арналған жабдықтың әрбір түрін кезектей қолданғанда қойылатын міндеттерді шешуге мүмкіндік туындайды. Жылуалмасу бетіндегі қатты қалдықтарды тазалауда қолданылатын жаңа әдістердің бірі — электргидравликалық әдіс. Электргидравликалық қондырғыны әзірлеу кезінде басты назар жылу алмастырғыштарды жоғары беріктіктегі қақтан тазарту мүмкіндігіне аударылды. Сондай-ақ осы жабдықты құру кезінде қондырғының ықшамдылығы, технологияның қауіпсіздігі, шығын материалдарын барынша аз пайдалану маңызды критерий болды. Электргидравликалық әдіспен жазық құбырларды тазалау кезіндегі параметрлер ұсынылды. Тәжірибе нәтижелері ғылыми және практикалық тұрғыдан қызығушылық тудырады. Ұзақ және үздіксіз жұмыс кезінде жұмыстық электрод пен оның оқшауламасының қысқаруына байланысты полиэтиленмен оқшауланған мысты өзекшелі электродтың өлшемдеріне байланысты тиімді параметрлері таңдалды. Электргидравликалық қондырғының бірегейлігі ол жоғары беріктіктегі қатты қалдықтарды тазалауға қабілетті, ал бірқатар жағдайларда толық бітелген құбырларды тазалауға мүмкіндік береді.

Кілт сөздер: электргидравликалық эффект, жұмыстық электрод, ауалы ұшқынды аралық, импульсті разрядтар саны, жұмыс кернеуі.

Жылуалмасу жабдығының негізгі тасымалдаушысы болып су табылады, оның қаттылығы кальций мен магний тобының ерітілген тұздарының концентрациясымен анықталады. Су қайнау температурасына дейін қызған кезде қаттылық тұзы ерімейтін қосылыстар түзеді, ол жылуалмасу агрегаттарының жұмыс бетіне шөгіп, олардың техникалық сипаттамаларын төмендетеді. Жылу тасымалдағыштың осындай жабдықтың жұмыс беттерімен ұзақ байланысы темір тотықты шөгінділерінің пайда болу үдерісін қосымша дамытады. Сондықтан жылуалмасу аппараттары тазалауды қажет етеді. Сумен жабдықтау және жылыту жүйелерін пайдалану мерзімін ұзарту, оларды пайдалану сапасын арттыру үшін жылуалмастырғыштарды, жылыту жүйелерін, қазандықтарды, қайнатқыштарды, сумен жабдықтау бактарын қақтан, жауын-шашыннан және балшықтан кешенді тазалау қажет. Жылуалмастырғыштарды тазалауды 2–4 жылда кемінде бір рет орындау керек. Кейбір технологиялық үдерістерде мұндай тазалау жұмыстарын жылыту кезеңі біткеннен кейін (6 айдан) тазалау қажеттігі туындайды. Себебі алдын ала жылуға берілген судың құрамы толығымен тазартылмаса немесе температуралық тәртіпті сақтамаған жағдайда. Бұл жағдайда жылу техникалық жүйелер толық қайтарыммен жұмыс істемейді. Мысалы, жылу радиаторларындағы шөгінділер пәтерге жылу берілуін төмендетеді, ал сумен жабдықтау жүйесіндегі қоқыстар судың сапасын нашарлатады және жиі аппараттық жағдайға әкеледі.

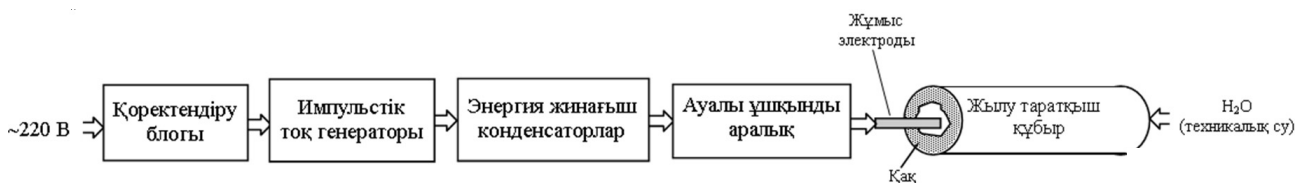
Жылуалмасу аппараттарын немесе құбырларды тазалаудың көптеген жолдары бар. Осы тәсілдердің әрқайсысында өзінің артықшылықтары мен кемшіліктері баршылық. Жылуалмастырғыштарды тазалау әдістерін ажырату арқылы және ажыратпай іске асыру деп бөлуге болады. Мысалға механикалық тазалау кезінде жабдықты жылу торабынан ажырату – міндетті шарт. Барлық жылу алмастырғыштардың жиналмалы құрылымы жоқ болғандықтан, бұл тазалау тәсілі дәнекерленген үлгілерде қолданылмайды. Механикалық тазалау жиі химиялық заттардың арнайы ерітінділерін пайдалана отырып, химиялық әдістермен біріктіріледі. Жылуалмастырғыштарды тек

қолмен тазарту өте көп еңбекті қажет ететін үдеріс. Химиялық тазалау әдісін механикалықпен біріктіре тазалауда алдымен жылуалмастырғыштарды ажырату, арнайы ерітіндіге салып өңдеу, қайтадан жинау жұмыстары орындалады. Жылуалмастырғыштарды тазалаудың келесі бір түрі – гидродинамикалық әдіс. Гидродинамикалық әдіс су ағынын жоғары қысыммен беріп, соның арқасында ластанудың көп бөлігін бұзу және еріту арқылы іске асады. Гидродинамикалық тазартуды жүргізу кезінде жабдықты ажырату қажет (құбырлы құрылымдардан басқа, олар үшін міндетті емес). Әдісті орындау үшін арнайы жабдық керек. Сондықтан бұл әдіс өзінің жоғары тиімділігіне қарамастан, кең тараған жоқ. Гидродинамикалық тазалау жабдығы өте қымбат, оны сатып алу жиі тиімсіз.

Жылуалмастырғыштарды тазалаудың ең көп таралған әдісі – химиялық. Қақ беттен химиялық реагенттердің әсерінен жойылады. Шаюдың химиялық тәсілі кезінде жылуалмастырғыштарды ажырату қажеттілігі туындамайды. Химиялық тәсілдің кемшіліктеріне қоршаған ортаның ластануының жоғары ықтималдығын және химиялық ерітіндінің теріге немесе шырышты қабықтарға тиген жағдайда адам ағзасына үлкен зиянын жатқызуға болады. Сонымен қатар бұл әдіс жылу тарату құбырларын тазартып қоймай, құбыр материалына да өз әсерін тигізіп, оның қабырғасын жұқартып, қызмет ету уақытынан ерте істен шығарады.

Жылуалмастырғыштарды тазартудың келесідей бірнеше заманауи жолдары бар: электр, электр-механикалық, кавитациялық, пневматикалық, көлемді озондау. Бірақ бұл тәсілдер бірлі-жарым жағдайларда қолданылып, оларды пайдалану ерекшелігіне байланысты әмбебеп іске аспауда [1–3].

Аталған мәселелерге байланысты жылу тарату құбырларын қатты шөгінділерден тазалау мақсатында электргидравликалық қондырғы жинақталды. Электргидравликалық қондырғы қоректендіру блогынан, конденсаторлардан, түрлендіргіш аралықтан, жұмыс электродтарынан тұрады (1-сур.). Конденсаторлардың энергиясы сұйық ортаға батырылған электродтардың жұбына беріледі. Разряд қалыптасуы кезінде энергияның басым бөлігі жұмыстық электродтар арасындағы сұйық орта көлеміне жұмсалады. Бұл кедергі шамасының, қондырғының басқа бөліктеріне қарағанда, жұмыс арнасында көп болатындығымен түсіндіріледі.



1-сурет. Электргидравликалық қондырғының блок сұлбасы

Қондырғы келесідей түрде жұмыс істейді. Электрод шөгінділері бар құбырдың тазаланатын торабына енгізіледі. Құбырдың кері жағынан су ағыны беріледі (мысалы, электрсорғыш, су құбыры краны арқылы). Айнымалы ток көзінен импульсті генераторға кернеу беріліп, одан кейін ауалы ұшқынды аралықты тесіп өтуге қажетті энергия конденсаторларға жинақталады. Ауалы ұшқынды аралықта қалыптасқан импульсті разряд жұмыстық электродтарға беріледі. Олардың арасында соққы толқындары мен гидросоққылар көзі болып табылатын электр разряды пайда болады. Соққы толқындары мен су соққылары әсерінен шөгінділер құбыр қабырғаларынан ажырап, майдаланады және су ағынымен құбырдың ішкі бөлігінен шығарылады.

Электргидравликалық әсерді жүзеге асыру қоректену көзінде энергияның салыстырмалы түрде баяу жиналуына және оның сұйық ортада іс жүзінде жылдам бөлінуіне байланысты. Электргидравликалық әсердің негізгі әрекет етуші факторлары дыбыс және дыбыстан жоғары жылдамдықтағы соққы толқындарының пайда болуына әкелетін жоғары және аса жоғары импульстік гидравликалық қысым болып табылады; секундына жүз метрге жететін жылдамдықтармен іске асатын сұйықтық көлемінің едәуір импульстік ауысуы; сұйықтықтың салыстырмалы үлкен көлемін қамтуға қабілетті қуатты импульсті пайда болатын кавитациялық үдерістер; инфра- және ультрадыбыстық сәулелену; бір-бірінен көп құраушылы қатты денелерді өзара ерітуді жүзеге асыруға мүмкіндік беретін амплитудалары бар механикалық резонанстық құбылыстар; қуатты электромагнитті өрістер (он мыңдаған эрстед); қарқынды импульстік жарық, жылу, ультракүлгін, сондай-ақ рентгендік сәулелену. Барлық осы факторлар сұйықтыққа және оған салынған нысандарға физикалық және химиялық әсер етеді. Мысалы, кавитациялық ауалы кеңістіктердің дамуы мен жарылуы кезінде пайда болатын сұйықтықтың соққылық орын ауыстырулары металл емес материалдарды бұзуға және разряд аймағына жақын орналасқан металл объектілердің пластикалық деформациясын тудыруға қабілетті.

Электригидравликалық әсерге ілесе жүретін қуатты инфра- және ультрадыбыстық тербелістер ұсақталған материалдарды қосымша диспергациялайды, ірі объектілердің жекелеген кристалдық бөлшектерге резонанстық бұзылуын туындатады, синтездің, полимерлеудің, сорбциялық және химиялық байланыстардың үзілуін, қарқынды химиялық үдерістерді жүзеге асырады. Электрмагниттік разряд өрістері де разрядтың өзіне де, оның қоршаған сұйықтығынан өтетін иондық үдерістерге де күшті әсер етеді. Олардың әсерінен өңделетін материалда әртүрлі физикалық және химиялық өзгерістер болуы мүмкін [4–6].

Зерттеу жұмыстары кезінде ұзындығы 100 мм, диаметрі 32 мм құбырларды тазалау жұмыстары жүргізілді (2-сур.). Құбырлардың ішкі бетіндегі қақтың қалыңдығы қатты қабырғадан есептеген кезде 9 мм екені анықталды. Құбырдың ішкі диаметрі 32-мм-ден 14-мм-ге дейін азайғандықтан, сәйкес деңгейде берілетін сұйықтың мөлшері де кемиді. Тазартылуына қарай, электрод құбырдың барлық ұзындығы бойынша қарама-қарсы жаққа дейін қозғалады. Бір құбырды тазартқаннан кейін электрод келесі құбырға салынып, тазалау жұмыстары жалғастырылады.



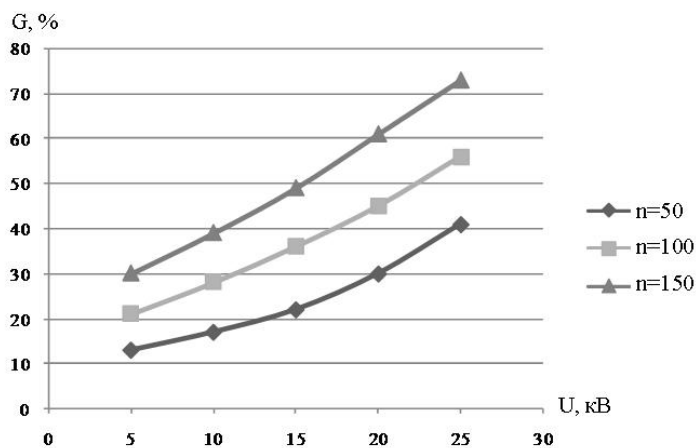
а) диаметрі 32 мм құбыр



ә) құбыр диаметрі бойынша қақтың фотосуреті

2-сурет. Ішкі бетінде қатты түзілістер қалыптасқан жылуалмастырғыш

Жылу тарату құбырларын тазалау жұмыстары импульсі разрядтар санының ($n=50 \div 150$) және жұмыс кернеуінің әртүрлі шамаларында орындалды ($U=5 \div 25$ кВ). Алынған мәліметтер бойынша құбырдың ішкі бетінің қатты қалдықтардан тазартылу дәрежесі (G) анықталды (3-сур.).



3-сурет. Құбырдың ішкі бетінің қатты қалдықтардан тазартылу дәрежесінің жұмыс кернеуі мен импульсті разрядтар санына тәуелділігі

Электригидравликалық әдіс көмегімен жазық жылу тарату құбырларын өңдеу кезінде құбыр бетіндегі қақтың бірте-бірте жойылатыны байқалды:

– импульсті разряд санының тұрақты мәнінде ($n=50$) жұмыс кернеуі шамамен $U=5$ кВ болғанда қатты қалдықтардан тазартылу дәрежесі $G=13\%$ -ды құраса, кернеу $U=10$ кВ-ке өзгертілгенде $G=17\%$, $U=15$ кВ кезінде $G=22\%$, $U=20$ кВ-та $G=30\%$, $U=25$ кВ кезінде жылу тарату құбырының тазартылу дәрежесі $G=41\%$ болды;

– импульсті разрядтар санын $n=100$ -ге өзгертіп, жұмыс кернеуінің шамасын $U=5$ кВ \div 25 кВ аралығына арттырғанда құбырдың ішкі бетінің қатты қалдықтардан тазартылу дәрежесі $G=21\%$ -дан 56% аралығын құрады;

– импульсті разрядтар саны $n=150$ кезінде жұмыс кернеуінің шамасын $U=5 \text{ кВ} \div 25 \text{ кВ}$ аралығына өзгертіп жылу тарту құбырларын өндегенде құбырдың ішкі бетінің қатты қалдықтардан тазартылу дәрежесі $G=30\%$ -дан 73% -ға артты.

Тәжірибе барысында құбырларды тазалау үшін әртүрлі жұмыс электродтарын пайдалану жұмыстары жүргізілді. Қажетті электродты таңдап алу мақсатында бірнеше тазарту сынақтары орындалды. Ұзақ және үздіксіз жұмыс кезінде жұмыстық электрод пен оның оқшауламасының қысқаруы байқалды. Жылу тарату құбырларын тазарту кезінде РК75 маркалы радиожиілікті коаксиалды кабельдері жұмыстық электродтар ретінде пайдаланылды (1-кесте).

1 - кесте

РК75 маркалы электродтардың сипаттамасы [7]

Белгіленуі	Ішкі өткізгіш		Оқшауламасы	
	материал	диаметрі (d, мм)	материал	оқшау диаметрі (d, мм)
РК75-2-11	Мыс	0,37	Полиэтилен	2,2±0,1
РК75-4-12		0,72		4,6±0,12
РК75-4-12		0,78		4,6±0,12
РК75-4-15		0,72		4,6±0,12
РК75-4-16		0,78		4,6±0,12
РК75-7-11		1,13		7,25±0,15
РК75-9-13		1,4		9,0±0,15

Жұмыс режимі электродтың қысқаруы оқшауламаның қысқаруынан асып кететіндей етіп таңдалады, себебі электродтың артық ұзын бөлігі пайда болып, разрядтардың пайда болу жағдайларын күрт нашарлатады, тіпті қысқа тұйықталу пайда болуы мүмкін. Электродтың тозуы оқшаулаудың тозуынан асатын қажетті режимді қамтамасыз ету үшін электрод пен оқшаулаудың белгілі бір диаметрлері таңдалды (2-кесте). РК75 кабельдің ішкі өзегіндегі сым жұмыс жүргізу барысында балқуы салдарынан қысқарады.

2 - кесте

Жылу тарату құбырларын тазарту кезінде электродтың ұзындығына байланысты мәліметтер

РК75-2-11				
Импульсті разряд саны	жұмыс кернеуі $U=10 \text{ кВ}$		Жұмыс кернеуі $U=20 \text{ кВ}$	
	ішкі өзегінің қысқаруы (l, мм)	оқшауының қысқаруы (L, мм)	ішкі өзегінің қысқаруы (l, мм)	оқшаудың қысқаруы (L, мм)
100	0,7	0,9	1,1	1,4
200	1,1	1,3	1,6	2,2
300	1,6	2	2,2	2,6
400	2	2,2	2,8	3,3
РК75-4-15				
100	0,4	0,6	0,7	0,9
200	0,7	0,8	1,1	1,3
300	1,3	1,5	1,6	1,8
400	1,5	1,7	2,1	2,4
РК75-9-13				
100	0,2	0,2	0,5	0,4
200	0,5	0,4	0,9	1,1
300	0,9	0,8	1,3	1,4
400	1,2	1	2	2,1

2-кестеде келтірілген мәліметтерден РК75-9-13 маркалы электродты жылу тарту құбырларын тазарту кезінде пайдаланған тиімді екенін байқаймыз. Бұл электродтың басқа маркалы электродтармен салыстырғанда ішкі өзегінің ($d=1,4 \text{ мм}$) және сыртқы оқшауының диаметрлерінің ($D=9,0\pm 0,15 \text{ мм}$) қалың болуына байланысты түсіндіріледі.

Электргідравликалық әдіс жылуалмастырғыш қондырғыларының қыздыру және салқындату беттерінің жылу өткізу қабілетін қалпына келтіруге, жылу алмастырғыш аппараттардың, жылытқыштардың, салқындатқыштардың, бу және су жылытқыш қазандықтардың, әртүрлі мақсаттағы құбыр жүйелерінің және басқа да объектілердің ішкі және сыртқы беттерін қақтардан тазартуға мүмкіндік береді.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Богорош А.Т. Вопросы накипеобразования: учеб. / А.Т. Богорош. — Киев: Высш. шк., 1990. — 179 с.
- 2 Сагань И.И. Борьба с накипеобразованием в теплообменниках: учебник / И.И. Сагань, Ю.С. Разладин. — Киев: Техника, 1986. — 134 с.
- 3 Фесак Д.В. Проблема засорения трубопроводов теплообменника и методы её решения [Электронный ресурс] / Д.В. Фесак, А.А. Литвиненко // Современные научные исследования и инновации. — 2012. — № 4. — Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2012/04/11077>.
- 4 Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности: учебник / Л.А. Юткин. — Л.: Машиностроение, 1986. — 253 с.
- 5 Кусаиынов К., Кутнякова Н.Н., Сейсенбек Г.Е., Хасенов А.К. Высокоэнергетическое импульсное воздействие и исследование структуры накипных отложений теплообменных поверхностей // Физика и химия наноматериалов: материалы Междунар. школы-конф. молодых ученых (13–16 декабря 2005 года). — Томск: ТГУ, 2005. — С. 647–651.
- 6 Kuritnik I. Disintegration of copper ores by electric pulses/ I. Kuritnik, B.R. Nussupbekov, A.K. Khassenov, D.Zh. Karabekova // Archives of Metallurgy and Materials. — 2015. — Vol. 60, No. 4. — P. 2449–2551.
- 7 Описание и конструкция кабелей телевизионных РК [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.elcn.ru/inf/3763/>.

А.К. Хасенов, Б.Р. Нусупбеков, Д.Ж. Карабекова,
М. Стоев, Г.А. Булкайрова, А.Т. Кулжанбеков

Очистка теплораспределительных труб электрогидравлическим способом от твердых отложений

Статья посвящена методу очистки отложений труб и трубных пучков, образующихся на внутренних поверхностях при длительном использовании теплообменников. В связи с тем, что твердые накипи значительно снижают эффективность процесса теплообмена, были рассмотрены методы их очистки. Для решения проблем очистки труб от накипи используются различные виды оборудования. Все они имеют свои особенности и ограничения в зависимости от их применения. На своем опыте мы убедились, что нет единственного способа решения всех возникающих производственных задач по очистке теплообменного оборудования. При последовательном применении каждого вида оборудования для очистки аппаратов и трубопроводов возникает возможность решения поставленных задач. Одним из новых методов очистки твердых отходов на теплообменных поверхностях является электрогидравлический метод. При разработке электрогидравлической установки основное внимание было уделено возможности очистки трубопроводов от накипи высокой прочности. Также важным критерием при создании данного оборудования стали компактность установки, безопасность технологии, минимальное использование расходных материалов. Предложены параметры при очистке плоских труб электрогидравлическим методом. Результаты практики представляют интерес с научной и практической точки зрения. При длительной и непрерывной работе выбираются оптимальные параметры меди с изолированной полиэтиленовой изоляцией, в связи с сокращением рабочего электрода и его изоляции. Уникальность электрогидравлической установки заключается в том, что она способна очистить твердые отходы высокой прочности, а в ряде случаев позволяет очистить полностью засоренные трубы.

Ключевые слова: электрогидравлический эффект, рабочий электрод, воздушный искровой промежуток, число импульсных разрядов, рабочее напряжение.

A.K. Khassenov, B.R. Nussupbekov, D.Zh. Karabekova,
M. Stoev, G.A. Bulkaikova, A.T. Kulzhanbekov

Cleaning of heat distribution tubes by electrohydraulic method from solid waste

The article is devoted to the method of cleaning the deposits of tubes and tube bundles forming on the inner surfaces with long-term use of heat exchangers. Due to the fact that solid scale significantly reduces the

efficiency of the heat exchange process, the methods of their purification were considered. Various types of equipment are used to solve the problems of descaling tubes. All of them have their own characteristics and limitations depending on their application. In our experience, we have seen that there is no single way to solve all the emerging production tasks for cleaning heat exchange equipment. With the consistent application of each type of equipment for cleaning devices and pipelines, it is possible to solve the tasks. One of the new methods of solid waste treatment on heat exchange surfaces is electrohydraulic method. During the development of the electrohydraulic installation, the main attention was paid to the possibility of cleaning pipelines from scale of high strength. Also an important criterion for the creation of this equipment was: the compactness of the installation, the safety of technology, the minimum use of consumables. The parameters were proposed when cleaning the flat tube by electrohydraulic method. The results of the practice are of interest from a scientific and practical point of view. With long-term and continuous operation, the optimal parameters of copper with isolated polyethylene insulation are selected, due to the reduction of the working electrode and its insulation. The uniqueness of the electrohydraulic installation is that it is able to clean solid waste of high strength, and in some cases allows to clean silted tubes completely .

Keywords: electrohydraulic effect, the working electrode of the air spark gap, the number of pulse discharges, the operating voltage.

References

- 1 Bogorosh, A.T. (1990). *Voprosy nakipeobrazovaniia [Questions of scale formation]*. Kiev: Vysshchaia shkola [in Russian].
- 2 Sagan, I.I., & Razladin, Yu.S. (1986). *Borba s nakipeobrazovaniem v teploobmennikakh [Control of scale formation in heat exchangers]*. Kiev: Tekhnishka [in Russian].
- 3 Fesak, D.V., & Litvinenko, A.A. (2012). Problema zasoreniia truboprovodov teploobmennika i metody ee resheniia [The problem of clogging of heat exchanger pipelines and methods of its solution]. *Sovremennye nauchnye issledovaniia i innovatsii – Modern research and innovation*, 4. Retrieved from <http://web.snauka.ru/issues/2012/04/11077> [in Russian].
- 4 Yutkin, L.A. (1986). *Elektrohidravlicheskii effekt i ego primenenie v promyshlennosti [Electrohydraulic effect and its application in industry]*. Leningrad: Mashinostroenie [in Russian].
- 5 Kusaiynov, K., Kutnyakova, N.N., Seysenbek, G.E., & Khassenov, A.K. (2005). Vysokoenergeticheskoe impulsnoe vozdeistvie i issledovanie struktury nakipnykh otlozhenii teploobmennykh poverkhnostei [High-energy impulse action and study of the structure of scale deposits of heat exchange surfaces]. Proceedings from Physics and chemistry of nanomaterials: *Mezhdunarodnaia shkola-konferentsiia molodykh uchenykh (13–16 dekabria 2005 hoda) – International school-conference of young scientists*. (pp. 647–651). Tomsk: TGU [in Russian].
- 6 Kuritnik, I., Nussupbekov, B.R., Khassenov, A.K., & Karabekova, D.Zh. (2015). Disintegration of copper ores by electric pulses. *Archives of Metallurgy and Materials*, 60, 4, 2449–2551.
- 7 Opisanie i konstruktsiia kabelei televizionnykh RK [Description and design of TV RC cables]. *elcn.ru*. Retrieved from <https://www.elcn.ru/inf/3763/> [in Russian].

В.А. Zhautikov¹, Riad Taha Al-Kasasbeh², А.А. Aikeyeva¹, А.Р. Yerzhanov¹, А.К. Ayaganov¹

¹Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan;

²Al-Balqa Applied University, Amman, Jordan

(E-mail: aikeeva@mail.ru)

Determination of the repulsive force of an electromagnet to provide the necessary clearance from the skip along the entire length of guides of electromagnetic lifting installation

The finite element method was chosen as the method of modeling physical fields in electric machines. As the method of modeling physical fields in electric machines a finite element method was chosen. In the article a formula to express an imbalance between the energy stored in a magnetic field and the energy provided by the supplied electric current in this field, under given boundary conditions is used. It has been established that the experiment, planned by the Plakett-Berman matrices, makes it possible to obtain a multifactorial polynomial model of the «lifting vessel — conductor» system, which establishes a relationship between the values of static loads in this system and the operating conditions of the mine lifting systems. The proposed finite element method of considering a permanent magnet as a nonlinear source of a field makes it possible to abandon additional iterations when searching for working points of a magnet. The developed mathematical apparatus takes into account the distribution of magnetization over the cross section of a permanent magnet and identifies non-identical operating points of different magnet elements, which allows to calculate the fields created by the joint action of several current windings and permanent magnets with different orientations in nonlinear and anisotropic media with regard to their mutual influence.

Keywords: skip gap, magnetic field, analysis, modeling method, permanent magnet, kinetic energy, potential energy, finite elements method.

The finite element method is based on the calculus of variations [1–11]. In the general case, the variational representation assumes the use of a function based on the Hamilton principle (the principle of least action) [12]: the transition of the system from one state for the time instant t_1 to another state for the time instant t_2 occurs so that the minimum of the integral:

$$\int Q dt \rightarrow \min ,$$

where the integrand Q is the force function (Lagrangian) of the given system. In turn, the Lagrangian can be regarded as some functional of the integral type in the volume of the system (object) under consideration. The extremum of this functional is determined by the stationarity condition characterizing the change in the system. The Lagrangian has a direct physical meaning and represents the difference of two terms of the energy type [2]:

$$Q = W_c - W_p ,$$

where W_c reflects the kinetic energy, which varies according to the quadratic law as a function of partial derivatives; and W_p describes the potential energy.

Thus, by the theorem on the total potential energy in a state of stable equilibrium, kinematic displacements are allowed that minimize the total potential energy described by such a functional. For the stationary regime and the specific time moment, the Lagrangian of the system $Q \rightarrow \min$ must be minimal.

If the energy density components are known in the two-dimensional problem, then integration over the domain S is necessary to determine the functional [3]. For example, for an electrostatic field in a two-dimensional space (xy) the energy functional has the form:

$$Q_s = \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[\varepsilon \left(\frac{dv}{dy} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 - 2pv \right] dx dy .$$

The generalized functional for stationary thermal, electric, and magnetic fields can be represented in the form [4]:

$$Q_s = \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[K \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^2 + K \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - 2R\phi \right] dx dy .$$

So the functional in the case of a plane-parallel magnetic field has the form [5]:

$$\begin{aligned} Q_s &= \iint_{xy} \left(\int_0^B H dB - J_{CT} A \right) dx dy = \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[\int_0^{B^2} v(B^2) dB^2 - 2J_{CT} A \right] dx dy = \\ &= \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[v \left(\frac{dA}{dy} \right)^2 + v \left(\frac{dA}{dx} \right)^2 A \right] - 2J_{CT} dx dy . \end{aligned}$$

This function expresses an imbalance between the energy stored in the magnetic field and the energy provided by the supplied electric current in this field, given the boundary conditions.

It can be shown that minimization of such a functional corresponds to a solution of the Poisson equation. We use the positions of the calculus of variations. If the functional is minimal at the point x_0 , then $dQ / dx |_{x_0} = 0$. This means that the change or the first variation of the functional δQ (otherwise dQ) at this point should be zero. In this case,

$$\delta Q |_{x_0} = \left(\frac{dQ}{dx} \right) \delta x |_{x_0} = 0 .$$

Then:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[v \frac{d \left(\frac{dA}{dy} \right)^2}{d \left(\frac{dA}{dy} \right)} \delta \left(\frac{dA}{dy} \right) + v \frac{d \left(\frac{dA}{dx} \right)^2}{d \left(\frac{dA}{dx} \right)} \delta \left(\frac{dA}{dx} \right) - 2J_{CT} \delta A \right] dx dy = \\ &= \iint_{xy} \left[v \frac{dA}{dy} \delta \left(\frac{dA}{dy} \right) + v \frac{dA}{dx} \delta \left(\frac{dA}{dx} \right) - J_{CT} \delta A \right] dx dy = 0 . \end{aligned}$$

Given that $\delta \left(\frac{dA}{dy} \right) = \frac{d}{dy} (\delta A)$ and $\delta \left(\frac{dA}{dx} \right) = \frac{d}{dx} (\delta A)$ the last relation becomes

$$\delta Q = \iint_{xy} \left[v \frac{dA}{dy} \frac{d}{dy} (\delta A) + v \frac{dA}{dx} \frac{d}{dx} (\delta A) \right] dx dy - \iint_{xy} J_{CT} \delta A dx dy = 0 .$$

The Green formula is used for

$$\iint_{xy} \left[\frac{dU}{dy} \frac{dV}{dy} + v \frac{dU}{dx} \frac{dV}{dx} \right] dx dy = - \iint_{xy} v \left[\frac{d^2 U}{dy^2} + \frac{d^2 U}{dx^2} \right] dx dy + \int_G \left[\frac{dU}{dy} \eta_x + \frac{dU}{dx} \eta_y \right] dG ,$$

here G is a border area; η_x, η_y are the components of the unit external normal η .

Then

$$\delta Q = - \iint_{xy} v \delta A \left[\frac{\partial^2 A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right] dx dy + \int_0 \nu \delta \frac{\partial A}{\partial n} dG - \iint_{xy} j_{cm} \delta A dx dy = 0$$

or

$$\iint_{xy} v \delta A \left[\frac{d^2 A}{dy^2} + \frac{d^2 A}{dx^2} \right] dx dy + \int_G -v \delta A \frac{dA}{dn} dG + \iint_{xy} J_{CT} \delta A dx Dy = 0.$$

If the integrals over the domain (x, y) and the boundary G are independent, then

$$\begin{cases} \iint_{xy} v \delta A \left[\frac{d^2 A}{dy^2} + \frac{d^2 A}{dx^2} \right] dx dy + \iint_{xy} J_{CT} \delta A dx Dy = 0 \\ \int_G -v \delta A \frac{dA}{dn} dG = 0 \end{cases}$$

In view of the arbitrariness of the choice, we take $\delta A \neq 0$ [6]. Then, for the representation of the continuous computational domain by piecewise linear media, that is, the set of elements with the independence of the magnetic permeability from the (x, y) coordinates within each element, for the region S one can write

$$\frac{d}{dy} \delta \left(\frac{dA}{dy} \right) + \frac{d}{dx} \left(\frac{dA}{dx} \right) + J_{CT} = 0.$$

For border G:

$$\frac{dA}{dn} = 0.$$

The first relation is the Poisson equation. Since the solution of the problem is considered achieved when such a distribution of the potential A is found, taking into account the boundary conditions at which the functional is minimal, the principle of the minimum of the total potential energy is mathematically equivalent to the differential equation in the sense that the potential distribution satisfying this equation will also minimize the stored energy [6]. The second relation shows that for MCE the condition of continuity of a function on the boundary is natural and is fulfilled automatically, since the continuity conditions of the field at the boundaries of the elements are satisfied. Taking into account the boundary condition of periodicity and the mixed boundary condition require certain procedures. Physical fields can be nonlinear and anisotropic, both in media properties and in exciting factors. The functional for a two-dimensional magnetic field in the presence of magnetic anisotropy of steel and permanent magnets has the form

$$Q_M = \frac{1}{2} \iint_{xy} \left\{ \left[v_x \left(\frac{dA}{dy} \right)^2 + v_y \left(\frac{dA}{dk} \right)^2 \right] - 2 \left(\frac{dM_y}{dx} - \frac{dM_x}{dx} + J_{CT} \right) \right\} dx dy.$$

In this functional, as in the corresponding equation, due to the vector nature of A, the subscript indices of the parameter of the characteristic of the medium in the generalized functional for the electrical equation change places, in comparison with the relations for the scalar functions T and V.

For a plane-dimensional section of an axisymmetric problem, we introduce a new variable, the stream function $\Psi = Ar$. Then the differential equation acquires symmetry with respect to the coordinates, and the function takes

$$Q_M = \frac{1}{2} \iint_{rz} \left\{ \left[v_z \left(\frac{d\Psi}{dr} \right)^2 + v_r \left(\frac{d\Psi}{dz} \right)^2 \right] \frac{1}{r} - 2\Psi \left(\frac{dM_r}{dz} - \frac{dM_z}{dr} + J_{CT} \right) \right\} dz dr.$$

The functional for a two-dimensional thermal field for anisotropic thermal conductivity, coinciding with the coordinate axes of anisotropy, and taking into account the boundary condition for heat transfer, has the form

$$Q_T = \frac{1}{2} \iint_{xy} \left[\lambda_x \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \lambda_y \left(\frac{dT}{dy} \right)^2 - 2PT \right] dx dy + \int_G - \left(\frac{1}{2} \alpha T^2 - P_G T \right) dG$$

ere: G is the portion of the heat exchange boundary with a cooling medium with a boundary condition characterized by the heat transfer coefficient α and the specific power of the heat sources at the boundary P_G . The last integral reflects the retracted / supplied energy across the boundary of the region [13].

For two-dimensional problems of mechanics, from the principle of a minimum of the total potential energy it follows that the transfer functions of equilibrium systems minimize the functional Q_c . In this case, the displacement field satisfies the equations of equilibrium and compatibility. The total potential energy is equal to the difference between the internal energy W_1 and the work done W_2 :

$$Q_c = W_1 - W_2 = \frac{h}{2} \iint_{xy} [D^T \sigma + 21^T R_s] dx dy - h \int_G 1^T R_G dG,$$

where D and σ are strains and stresses, respectively [14, 15].

Since the deformation is a partial derivative of the displacement vector with respect to the coordinates, and the deformations themselves are determined by stresses, the minimized functional is defined, as for the functionals considered earlier, by the second degree of these partial derivatives (including).

This functional, because of the vector nature of the displacements, differs from the previous functionals, in addition, the components of the displacement vector along the X and y axes are interrelated. Consequently, the methods of processing the force field functionals must differ from the methods for processing the functionals of the magnetic, thermal, or electric fields.

Conclusions

1. Static loads on conductors arise due to the static imbalance of the lifting vessel, the influence of the magnetic field of the electromagnet, and the deviation of the conductors from the vertical. The static imbalance of the lifting vessel arises as a result of the displacement of the center of gravity of the laden vessel relative to the geometric center due to the uneven loading of the rock mass, as well as the eccentric suspension of the skip to the electromagnet.

2. The experiment planned for the Plackett-Berman matrices allows to obtain a multi-factorial polynomial model of the «lifting vessel-conductor» system, which establishes the relationship between the static loads in this system and the operating conditions of mine lifting systems.

3. Analysis of the obtained model shows that in order to reduce static loads on the conductors of the guiding devices, it is necessary:

- adjust the values of the lateral and frontal gaps between the conductors and the guiding devices of the lifting vessel;
- compensate the magnetic field of the electromagnet;
- achieve a decrease in the deviation of the center of gravity of the lifting vessel from its vertical axis; center the vessel.

4. A lifting vessel having increased gaps in the upper guiding devices at great depth provides effective resistance to lateral deflection forces.

5. The electromagnet serves as a damper for static loads on conductors, and its weight must be taken into account when analyzing the forces in the lifting system.

6. Dynamic loads on box-shaped conductors in the lateral and frontal direction are commensurable. The amplitude of loads in the lateral direction is 10... 15 % less than in the frontal direction.

7. Adjusting the gaps between the guide devices of the lifting vessel and the conductors allows to reduce dynamic loads by 20... 30 %.

8. The number of cycles of oscillations of the conductor after dynamic contact with it of the guide devices of the lifting vessel reaches several tens. This indicates the presence of alternating loads, which leads to an increase in the mechanical fatigue of materials, a decrease in the durability of the elements of the guiding devices.

9. The energy functionals of different physical fields in the finite element method are formulated and justified and their interrelation with differential field equations is shown.

10. The proposed finite-element method of considering a permanent magnet as a nonlinear source of the field makes it possible to abandon additional iterations in the search for magnet work points. The developed

mathematical apparatus takes into account the distribution of magnetization along the section of a permanent magnet and finds the non-identical operating points of different magnet elements, which allows calculating the fields created by the joint action of several current windings and permanent magnets with different orientations in nonlinear and anisotropic media, taking into account their mutual influence.

References

- 1 Митчелл Э. Метод конечных элементов для уравнений с частными производными / Э. Митчелл, Р. Уэйт. — М.: Мир, 1981. — 216 с.
- 2 Морозов А.Г. Метод конечных элементов в механике разрушения / А.Г. Морозов. — М.: Наука. — 1980. — 256 с.
- 3 Норри Д. Введение в метод конечных элементов / Д. Норри, Де Фриз Ж.; пер. с англ. — М.: Мир, 1981. — 304 с.
- 4 Сабоннадьер Ж.К. Метод конечных элементов и САПР: пер. с фр. / Ж.К. Сабоннадьер, Ж.Л.Кулон. — М.: Мир, 1989. — 190 с.
- 5 Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов / Л. Сегерлинд. — М.: Мир, 1979. — 392 с.
- 6 Сильвестер П. Метод конечных элементов для радиоинженеров и инженеров-электриков: пер. с англ. / П. Сильвестер, Р.Феррари. — М.: Мир, 1986. — 229 с.
- 7 Стренг Г. Теория метода конечных элементов / Г. Стренг, Дж. Фикс. — М.: Мир, 1977. — 349 с.
- 8 Сьярле Ф. Метод конечных элементов для эллиптических задач / Ф. Сьярле. — М.: Мир, 1980. — 512 с.
- 9 Терзян А.А. Трехмерное магнитное поле линейного индукторного двигателя постоянного тока / А.А. Терзян, А.Д. Джавадян, В.В. Рымша, Е.И. Бородина // Электричество. — 1991. — № 11. — С. 42–46.
- 10 Sadaragani C. Contribution to the analysis of magnetic field problems in electrical machines / C. Sadaragani // Chalmers University of Technology, School of electrical engineering. — Technical Report, No. 89, Göteborg, March, 1979. — 152 p.
- 11 Three-Dimensional Vector Potential Analysis for Machine Field Problems / M.V.K. Chari, A. Konrad, A. Palmo et al. // IEEE Trans. — 1982. MAG-18. — P. 436–446.
- 12 Бертинов А.И. Специальные электрические машины. Источники и преобразователи энергии: учеб. пос. для вузов [в 2-х кн.] / А.И. Бертинов, Д.А. Бут, С.Р. Мизюрин, Б.Л. Алиевский, Н.В. Синева / под ред. Б.Л. Алиевского — М.: Энергоатомиздат, 1993. — Кн.1. — 320 с.; — Кн. 2. — 368 с.
- 13 Демирчян К.С. Машинные расчеты электромагнитных полей: учеб. пос. / К.С. Демирчян, В.Л. Чечурин. — М.: Высш. шк., 1986. — 240 с.
- 14 Aikeyeva A.A. The research loads on the skip mine and quarry electromagnetic lifting installation / A.A. Aikeyeva, B.A. Zhautikov, F.B. Zhautikov, P.A. Mukhtarova // Bulletin of the University of Karaganda-Physics. — 2015. — No. 3 (79). — P. 90–95.
- 15 Aikeyeva A.A. The research of the «skip — guiding device» system of electromagnetic lifting installation / A.A. Aikeyeva, B.A. Zhautikov, X.S. Rogovaya, F.B. Zhautikov, P.A. Mukhtarova // Bulletin of the University of Karaganda. Series Physics. — 2015. — № 4 (80). — P. 57–61.

Б.А. Жаутиков, Риад Таха Аль-Касасбех, А.А. Айкеева, А.Р. Ержанов, А.К. Аяганов

Электрмагнитті көтерме қондырғысының барлық бағыттаушыларының ұзындығы бойынша скиптен қажетті саңылауды қамтамасыз ету үшін электрмагнитті ауыстырудың күшін анықтау

Электр машиналарында физикалық өрістерді модельдеу әдісі ретінде соңғы элемент әдісі таңдалды. Мақалада магнит өрісінде сақталатын энергия мен осы өрістегі берілген электр тоғымен қамтамасыз етілген энергияның арасындағы шексіз жағдайларды анықтайтын формула қолданылды. Плакетт-Берман матрицаларын қолдану арқылы жоспарланған эксперимент осы жүйедегі статикалық жүктемелердің мәндері мен шахталардың көтеру жүйелерінің жұмыс жағдайлары арасындағы қатынастарды белгілейтін «көтергіш түтікше-өткізгіш» жүйесінің мультифакторлы полиномиялық моделін алуға мүмкіндік береді деп анықталған. Тұрақты магнитті сызықты сызық көзі ретінде қараудың соңғы элемент әдісі магнитті жұмыс нүктелерін іздеу кезінде қосымша итерациядан бастартуға мүмкіндік береді. Дамыған математикалық аппарат тұрақты магниттің көлденең қимасы бойынша магнитизацияның таралуын ескереді және әртүрлі магниттік элементтердің бірдей емес жұмыс нүктелерін анықтайды, бұл олардың өзара әсеріне байланысты сызықты емес және анизотропты орталарда әртүрлі бағыттағы тұрақты ток магниттері мен тұрақты ток магниттерінің бірлескен әрекетімен есептелетін кен орындарын есептеуге мүмкіндік береді.

Кілт сөздер: скип өткізгіштігі, магнит өрісі, талдау, модельдеу әдісі, тұрақты магнит, кинетикалық энергия, әлеуетті энергия, соңғы элемент әдісі.

Б.А. Жаутиков, Риад Таха Аль-Касасбех, А.А. Айкеева, А.Р. Ержанов, А.К. Аяганов

Определение силы отталкивания электромагнита для обеспечения необходимого зазора от скипа по всей длине направляющих электромагнитной подъемной установки

В качестве метода моделирования физических полей в электрических машинах выбран метод конечных элементов. В статье использована формула для выражения дисбаланса между энергией, запасенной в магнитном поле, и энергией, обеспечиваемой подведенным электрическим током в этом поле, при заданных граничных условиях. Установлено, что эксперимент, спланированный по матрицам Плакетта-Бермана, позволяет получить многофакторную полиномиальную модель системы «подъемный сосуд—проводник», которая устанавливает связь величины статических нагрузок в этой системе с условиями эксплуатации шахтных подъемных комплексов. Предложенный конечно-элементный метод рассмотрения постоянного магнита как нелинейного источника поля позволяет отказаться от дополнительных итераций при поиске рабочих точек магнита. Разработанный математический аппарат учитывает распределение намагниченности по сечению постоянного магнита и осуществляет нахождение нетождественных рабочих точек разных элементов магнита, что позволяет рассчитывать поля, созданные совместным действием нескольких токовых обмоток и постоянных магнитов с различной ориентацией в нелинейных и анизотропных средах с учетом их взаимного влияния.

Ключевые слова: зазор скипа, магнитное поле, анализ, метод моделирования, постоянный магнит, кинетическая энергия, потенциальная энергия, метод конечных элементов.

References

- 1 Mitchell, & Ueit, R. (1981). *Metod konechnykh elementov dlia uravnenii s chastnymi proizvodnymi [Finite element method for partial differential equations]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 2 Morozov, A.G. (1980). *Metod konechnykh elementov v mekhanike razrusheniia [Finite element method in fracture mechanics]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- 3 Norri, D. (1981). *Vvedenie v metod konechnykh elementov [Introduction to the finite element method]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 4 Sabonnader, Zh.K. (1989). *Metod konechnykh elementov i SAPR [Finite element method and CAD]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 5 Segerlind, L. (1979). *Primenenie metoda konechnykh elementov [Application of the finite element method]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 6 Silvester, P. (1986). *Metod konechnykh elementov dlia radioinzhenerov i inzhenerov-elektrikov [Finite element method for radio engineers and electrical engineers]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 7 Streng, G. (1977). *Teoriia metoda konechnykh elementov [Theory of finite element method]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 8 Syarle, F. (1980). *Metod konechnykh elementov dlia ellipticheskikh zadach [Finite element method for elliptic problems]*. Moscow: Mir [in Russian].
- 9 Terzyan, A.A., Dzhavadyan, A.D., Rymsha, V.V., & Borodina, E.I. (1991). Trekhmernoe mahnitnoe pole lineinogo induktornogo dvihatelia postoiannogo toka [Three-dimensional magnetic field of the linear inductor of a motor]. *Elektrichestvo*, No. 11, 42–46 [in Russian].
- 10 Sadaragani, C. (1979). Contributions to the analysis of magnetic field problems in electrical machines. *Chalmers university of Technology, School of electrical engineering*. Technical Report, N89, Göteborg, March.
- 11 Chari, M.V.K., Konrad, A., Palmo, A., & et al. (1982). Three-Dimensional Vector Potential Analysis for Machine Field Problems. *IEEE Trans. MAG-18*.
- 12 Bertinov, A.I., But, D.A., Miziytin, S.R., Alievskii, B.L., & Sineva, N.V. (1993). *Spetsialnye elektricheskie mashiny. Istochniki i preobrazovateli enerhii [Special electric machines. Energy sources and converters]*. B.L. Alievskoho (Eds.). (In 1-2; In 1, 320; In 2, 368). M.: Enerhoatomizdat [in Russian].
- 13 Demirchan, K.S., & Chechurin, V.L. (1986). *Mashinnye raschety elektromahnitnykh polei [Machine calculations of electromagnetic fields]*. Moscow: Vusshaiia shkola [in Russian].
- 14 Aikeyeva, A.A., Zhautikov, B.A., Zhautikov, F.B., & Mukhtarova, P.A. (2015). The research loads on the skip mine and quarry electromagnetic lifting installation. *Vestnik Karahandinskoho universiteta. Seriya Fizika – Bulletin of the University of Karaganda. Series Physics*, 3 (79), 90–95.
- 15 Aikeyeva, A.A., Zhautikov, B.A., Rogovaya, X.S., Zhautikov, F.B., & Mukhtarova, P.A. (2015). The research of the «skip — guiding device» system of electromagnetic lifting installation. *Vestnik Karahandinskoho universiteta. Seriya Fizika – Bulletin of the University of Karaganda. Series Physics*, 4(80), 57–61.

Ғ. Төлеуов, М.С. Исатаев, Ж.Қ. Сейдулла, А. Досанова, Ж. Төлен

*Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
(E-mail: zhanibek.seidulla@kaznu.kz)*

Еркін турбулентті ағыншаны эксперименттік зерттеу

Мақалада шығар қимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын еркін турбулентті ағыншаның даму динамикасы зерттелді. Зерттеулер ағыншаға сыртқы әсер түсірілген және түсірілмеген жағдайларды қоса қамтиды. Термоанемометрдің көмегімен жылдамдықтың орташа және пульсациялық мәндері өлшенді, турбуленттіліктің деңгейлеріне талдау жасалды. Соплодан таралатын еркін ағыншаның өлшемсіз асқын температурасының ось бойындағы өзгерістері зерттелді. Ағыншадағы ағыстың құйындық құрылымын зерттеу үшін термоанемометрмен өлшенетін, осциллографтың экранында сақталатын жылдамдықтың лездік пульсациясының жазылуы әдісі қолданылды. Термоанемометрдің көмегімен жылдамдықтың орташа және пульсациялық мәндері, турбуленттіліктің деңгейлері (турбуленттіліктің қарқындылығы) өлшенді. Жылдамдықтың пульсациясының лездік өзгерісінің осциллограммаларына талдау жасау негізінде, ірі масштабты бірінші реттік құйындардың пайда болуы және олардың соплодан алыстауы кезіндегі даму жиіліктері есептелінді. Жылдамдықтың лездік пульсациясы дабылын созу осциллограммасына талдау жасау жылдамдық тербелісінің нақты берілген жиіліктері бар екендігін көрсетті. Жылдамдықтың осы тербелістері бастапқы бөлімшеде еркін шекаралық қабаттағы ірімасштабты дискреттік құйындардың пайда болу жиіліктерімен дәл келеді. Ағыстың бойымен төмен соплоның шығар қимасынан алыстаған сайын бірінші реттік құйындардың бір-бірімен әсерлесуі және олардың осінің негізінде іріленуі нәтижесінде үлкен амплитудалы төменгі жиіліктегі жылдамдықтардың тербелісі пайда болды.

Кілт сөздер: сопло, еркін ағынша, турбулентті ағыс, эксперименттік зерттеу, жылдамдық және температура профилдері.

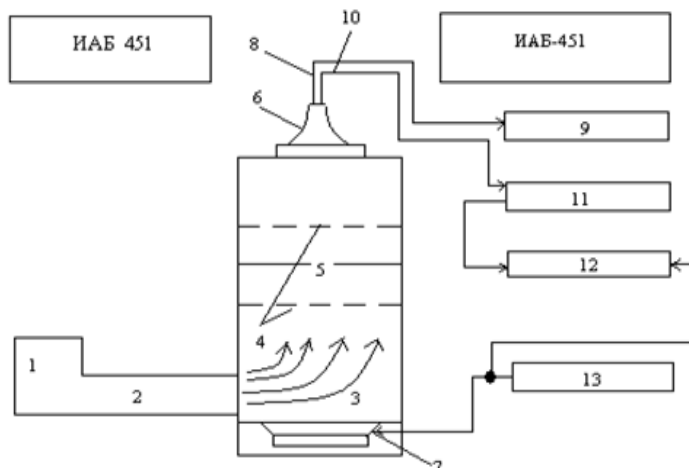
Kipicne

Шығар қимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын еркін турбулентті ағынша жылдамдықтың дыбысқа дейінгі диапазонында әлі кең түрде зерттелмей келеді. Егерде квадрат формалы шығар қиманың екі қарама-қарсы жағын тұрақты қылып ұстап, оларға перпендикуляр екі жағын созатын болсақ, онда тіктөртбұрышты соплоны аламыз (анықтауыш параметр — созылу параметрі λ , мұндағы $\lambda = a/b$, a — шығар қиманың ұзындығы; b — шығар қиманың ені). Мұндай соплодан шығатын ағынша үшөлшемді. Осындай үшөлшемді турбуленттік еркін ағыншалар жалпы мольнан зерттелген [1–13]. Ал, бас жақта айтылған шығар қимасы квадрат формалы соплодан таралатын ағыншаны алатын болсақ ($\lambda = 1$), онда осы бағытты қамтитын кейбір аздаған жұмыстарды ғана атап кетуге болады [5, 10, 14, 15]. Квадрат формалы шығар қимасы бар соплодан ағып шығатын турбулентті ағыншаны тікелей эксперименттік зерттеуге қатысты [16] жұмысты айтып кетуге болады. Бұл жұмыста соплодан ағып шығатын турбулентті еркін ауа ағыншасының орташа динамикалық сипаттамалары кеңінен зерттелді. Зерттеу ағысқа сыртқы әсер (акустикалық) түсірілген және түсірілмеген кездерде де жүргізілді.

Аталған жұмыста осындай ағыншаны ары қарай зерттеу нәтижелері көрсетілген.

Эксперименттік зерттеулер үшін аппаратура

Тәжірибе 1-суретте көрсетілген қондырғы көмегімен жүргізілді. Желдеткіштен (1) шыққан ауа вибросендіруші өтпеден (2) тыныштық камерасына (3) келіп түсіп, содан соң торлар (4) және (5) арқылы квадрат формалы шығыс кескіні бар соплодан (6) ағып шығады.



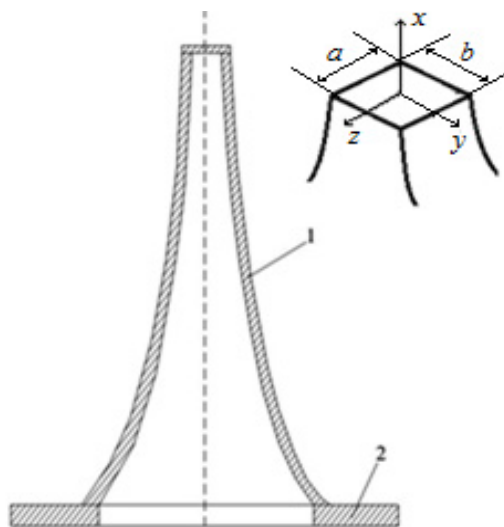
1 — желдеткіш; 2 — вибросөндіруші өтпе; 3 — тыныштық камерасы; 4 — түзету торлары; 5 — қыздырылатын тор; 6 — сопло; 7 — динамик; 8 — Пито түтікшесі; 9 — микроанометр; 10 — датчик; 11 — СТМ-02 типті термоанометрлік блок жүйесі; 12 — фазалық таңдау блогы; 13 — дыбыстық генератор

1-сурет. Тәжірибелік қондырғының сызбасы

Ағыншаның негізгі бөлігі көлеңкелі аспап ИАБ-451-дің жұмысшы бөлігінде орналасқан. Оның көмегімен ағыстың көлеңкелі лездік суретін зерттеуге болады. Ағыншаға әсер ету тыныштық камерада ағыншаның шығыс кескініне фронталды түрде орналасқан, қуаты 50 Вт болатын динамик (7) көмегімен іске асырылды. Дыбыс генераторынан (13) динамикке синусоидалы дабыл беріледі, соған байланысты ағыншаның шығыс кескінінде таңдап алынған жиіліктегі жылдамдықтың синусоидалы тербелісі пайда болады. Орташа жылдамдық пен динамикалық қысымды өлшеу үшін Пито түтігі (8) мен ММН-240 маркалы микроанометр (9) қолданылды.

Жұмыста термоанометрлік блок жүйесі (11) қолданылды. Ол сызықтандырылған шығыс сигналды жылдамдығы бар қосарналы термоанометрлік жүйеден, температураны түрлендіргіштен, фазалық таңдау блогынан (12) тұрады. Соплонның симметриялық үш өсі бойымен Пито түтікшесі мен датчиктің (10) орналасуы үшөлшемді координатник көмегімен жүзеге асырылады.

Витошинский формуласы бойынша, профильденген шығар қимасы квадрат формалы соплонның конструкциясы 2-суретте көрсетілген (суретке қосымша координата осьтері салынды). Соплонның сығылу дәрежесі $c = 10$ ($c = F_1 / F_2$, мұндағы F_1 — соплонның кіру ауданы; F_2 — оның шығу ауданы), соплонның биіктігі 90 мм-ге тең.



1 — сопло қабырғасы; 2 — сопло тағаны

2-сурет. Шығар қимасы квадрат формалы соплонның конструкциясы

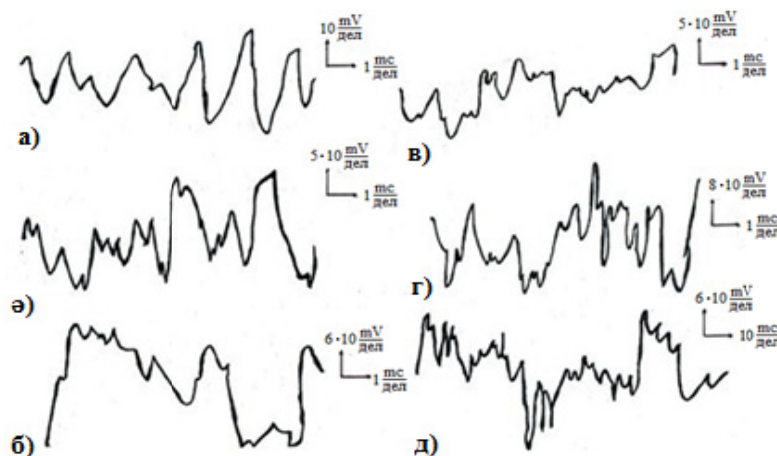
Алынған нәтижелер және оларды талдау

Ағыншадағы ағыстың құйындық құрылымын зерттеу үшін термоанемометрмен өлшенетін, осциллографтың экранында сақталатын жылдамдықтың лездік пульсациясының жазылуы әдісін қолдану қажет.

Термоанемометрдің көмегімен жылдамдықтың орташа және пульсациялық мәндері, турбуленттіліктің деңгейлері (турбуленттіліктің қарқындылығы) өлшенді. Жылдамдық пульсациясының лездік өзгерісінің осциллограммаларына талдау жасау негізінде ірімасштабты бірінші реттік құйындардың пайда болуы және олардың соплодан алыстауы кезіндегі даму жиіліктері есептелінді.

Жылдамдықтың лездік пульсациясы дабылын созу осциллограммасына талдау жасау жылдамдық тербелісінің нақты берілген жиіліктері бар екендігін көрсетеді. Жылдамдықтың осы тербелістері бастапқы бөлімшеде еркін шекаралық қабаттағы ірімасштабты дискреттік құйындардың пайда болу жиіліктерімен дәл келеді. Ағыстың бойымен төмен соплоның шығар қимасынан алыстаған сайын бірінші реттік құйындардың бір-бірімен әсерлесуі және олардың осының негізінде іріленуі нәтижесінде үлкен амплитудалы төменгі жиіліктегі жылдамдықтардың тербелісі пайда болады.

Сонымен қатар олардың фондында бірінші реттік құйындармен түсіндірілетін жоғарғы жиіліктегі жылдамдықтардың пульсациясы сақталады. Мысал ретінде 3-суретте ағыншаның осі бойынша әртүрлі қашықтықтарда, x/b параметрінің (калибр) әртүрлі мәндерінде алынған шығар қимасы квадрат формалы соплодан таралатын ағыншаның өстік жылдамдығының пульсациясының осциллограммалары көрсетілген.



$\lambda = 1, U_0 = 20, 7 м / с; f = 0; y = 0; z = 0; U_0$ — бастапқы жылдамдық;

f — сыртқы акустикалық әсер жиілігі; а) $x/b=2$; б) $x/b=6$; в) $x/b=10$; г) $x/b=18$; д) $x/b=26$; е) $x/b=30$

3-сурет. Шығар қимасы квадрат формалы соплодан таралатын ағыншаның осі бойындағы жылдамдық пульсациясының осциллограммалары

Зерттеу көрсеткендей, орташа жылдамдықтың кемуіне байланысты бірлік уақытта датчиктің жанынан өтетін құйындардың саны азаяды. Осы нәтижелерден шығатын қорытынды: соплодан ағыстың бойымен алыстаған сайын құйындар кішірек құйындарға бөлінбейді, құйындардың саны артпайды, ал оның есесіне үлкен размерлі ірі құйындарға бірігуі көрінеді. Екінші жағынан, осы топтардың ішіндегі әрбір құйын өзінің жекелігін соплоның шығар қимасынан өте үлкен арақашықтықта сақтай алады (30 калибрге шейін) және жылдамдық пульсациясын туғызады.

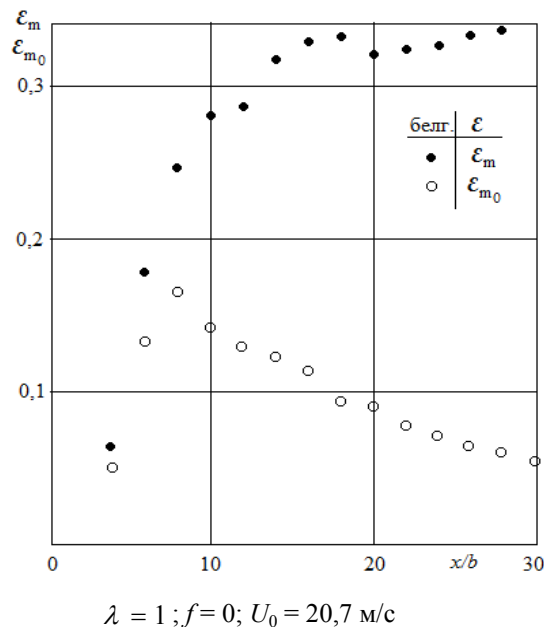
Жұмыста еркін ағыншаның пульсациялық сипаттамалары да зерттелді. Өлшеулер жүргізілмес бұрын термоанемометр тарировкаланды. Өстік максимал жылдамдыққа (U_m) шағылған және бастапқы жылдамдыққа (U_0) шағылған өстік жылдамдықтың пульсация қарқындылығы (турбуленттіліктің интенсивтілігі) ε_m және ε_{m_0} келесі формулалар көмегімен анықталды:

$$\varepsilon_m = \frac{\sqrt{U'^2}}{U_m} = \frac{4\bar{E}(\bar{E}^2 - E_0^2)\sqrt{e'^2}}{(\bar{E}_m^2 - E_0^2)^2}; \tag{1}$$

$$\varepsilon_{m_0} = \frac{\sqrt{U'^2}}{U_0} = \frac{4\bar{E}(\bar{E}^2 - E_0^2)\sqrt{e'^2}}{(\bar{E}_0^2 - E_0^2)^2}, \tag{2}$$

мұндағы \bar{E} — кез келген нүктедегі орташа кернеу; \bar{E}_m — ось бойындағы орташа кернеу; $\sqrt{e'^2}$ — ось бойындағы кернеудің орташа квадраттық пульсациясы; \bar{E}_0 — бастапқы кернеу; E_0^2 — тарировкалық графиктің көмегімен анықталған коэффициент; $\sqrt{U'^2}$ — жылдамдықтың өстік орташа квадраттық пульсациясы.

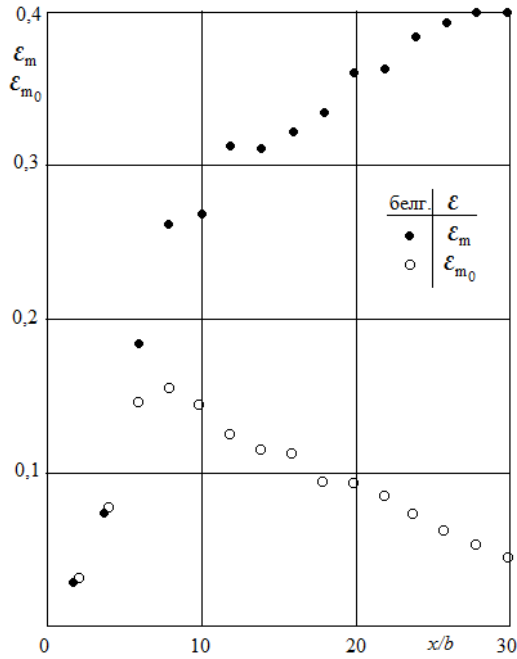
Шығар қимасы квадрат формалы соплодан шығатын ағыншадағы турбулентіліктің интенсивтілігінің ось бойымен таралу заңдылықтары 4- және 5-суреттерде көрсетілген. Суреттерден көретініміздей, екі жағдайда да (эсер бар және жоқ кездерде) ε_m және ε_{m_0} екеуіде бастапқы да кілт жоғары көтеріледі, одан соң ε_{m_0} төмендеуі байқалады, ал ε_m өсу қарқыны ары қарай жалғаса береді.



4-сурет. Ағыншадағы турбулентіліктің интенсивтілігінің осьтік таралуы

Жұмыста шығар қимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын еркін ағыншаның көлденең қималарындағы жылдамдықтың профильдері зерттелді. Эксперимент нәтижелері 6-суретте көрсетілген. Тәжірибе ағыншаға сыртқы эсер түсірілген кезде жасалынды, эсер жиілігі $f = 421 \text{ Гц}$ тең. Суреттен көретініміздей, көлденең қималардағы жылдамдықтың профильдерінің әмбебаптылығы (аффинді тәріздестік) 6 калибрден ($x/b=6$) басталады.

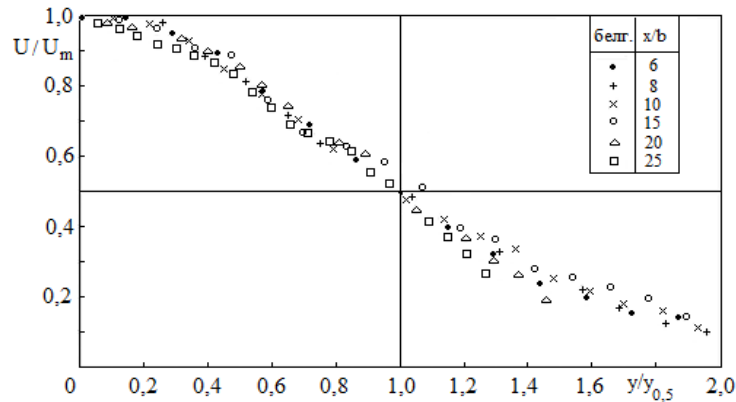
Ағыншаның шығу қимасында температураның біркелкі профилін алу кезінде біршама техникалық сипаттағы қиындықтар кездесті. Олар, біріншіден, ұсақ ұяшықты никель торлары таңдалғандықтан, екіншіден, контактілі қысқыштардың бір-біріне жақын орналасқандығынан жойылды.



$\lambda = 1 ; f = 200 \text{Гц}; U_0 = 20 \text{м/с}; Sh = 0,2$

$Sh = \frac{f \cdot b}{U_0}$ — Струхаль саны, мұндағы f — сыртқы акустикалық әсердің жиілігі

5-сурет. Ағыншадағы турбуленттіліктің интенсивтілігінің осьтік таралуы



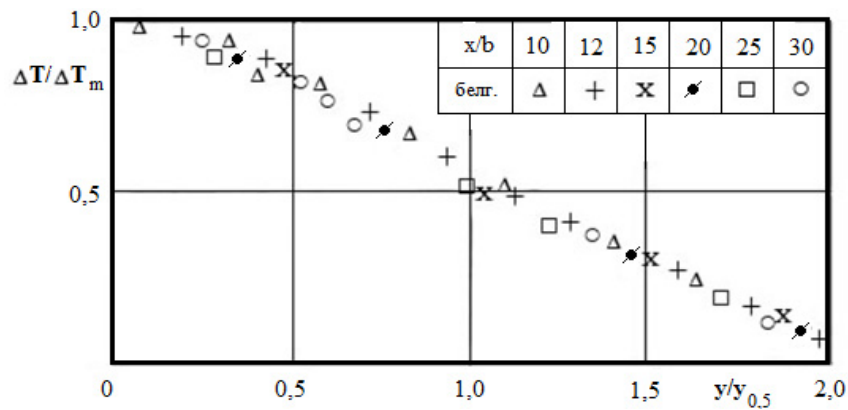
$U_0 = 20,9 \text{ м/с}; f = 421$

U — кез келген нүктедегі жылдамдық; $y_{0,5}$ — максималды жылдамдықтың жартысына ($U_m / 2$) сәйкес y

6-сурет. Шығар қимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын еркін ағыншаның көлденең қималарындағы жылдамдықтың профилдері

Осыған байланысты соплоның шығар қимасындағы температураның профилін біркелкі деп есептеуге болады. Тек соплоның ішкі жақтарынан жылу сыртқа таралатын облыстарда аздаған ауытқулар байқалады. Сондықтан соплоның шығар қимасындағы температураның көлденең профилінің тікбұрышты формада ауытқуын минимумға жеткізу үшін соплоның ішкі жақтары сыртқы ортадан мейлінше оқшауландырылды.

Жұмыста шығар қимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын ағыншаның негізгі бөлімшесіндегі, әртүрлі көлденең қималардағы орташа температураның өлшемсіз профилдері көрсетілген (7-сур.).



$$U = 21 \text{ м/с}; f = 0; \Delta T_0 = 30^\circ\text{C}$$

ΔT — ағыстың кез келген нүктесіндегі температура мен қоршаған ортадағы температураның айырымы; ΔT_m — ағыс өсі мен қоршаған ортадағы температура айырымы; ΔT_0 — соплоның шығар қимасындағы және қоршаған ортаның температуралар айырымы; $y_{0,5}$ — максималды жылдамдықтың жартысына ($U_m / 2$) сәйкес y

7-сурет. Шығар қимасы квадрат формалы соплодан таралатын еркін ағыншаның өлшемсіз асқын температурасының өс бойындағы өзгерісі

Жоғарыдағы суреттен көретініміздей, көлденең қималардағы температураның профильдерінің әмбебаптылығы негізгі бөлімшенің бас жағынан басталып, аяғына дейін жалғасады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Trentacoste N. Further experimental results for three-dimensional free jets / N. Trentacoste, P.M. Sforza // AIAA J. — 1967. — Vol. 5. — No. 5. — P. 885–890.
- 2 Sfeir A.A. The velocity and temperature fields of rectangular jets / A.A. Sfeir // Int. J. Heat and Mass Transfer. — 1976. — Vol. 19, No. 11. — P. 1289–1297.
- 3 Крашенинников С.Ю. Распространение струй из прямоугольных сопел, свободных и вблизи экрана / С.Ю. Крашенинников, Е.Г. Рогальская // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1979. — № 4. — С. 39–48.
- 4 Абрамович Г.Н. О деформации поперечного сечения прямоугольной турбулентной струи / Г.Н. Абрамович // Изв. АН СССР. МЖГ. — 1983. — № 1. — С. 54–63.
- 5 Quinn W.R. Turbulent free jet flows issued from sharp-edged rectangular slots: the influence of slot aspect ratio / W.R. Quinn // Exp. Thermal Fluid Sci. — 1992. — Vol. 5. — No. 2. — P. 203–215.
- 6 Wilson R.V. Numerical simulation of turbulent jets with rectangular cross-section / R.V. Wilson, A.O. Demuren // ASME FED. — 1996. — No. 238. — P. 121–127.
- 7 Holdo A.E. Simulation of high-aspect-ratio jets / A.E. Holdo, B.A.F. Simpson // Int. J. Numer. Methods Fluids. — 2002. — Vol. 39. — No. 4. — P. 343–359.
- 8 Rembold B. Direct numerical simulation of a transitional rectangular jets / B. Rembold, N.A. Adams, L. Kleiser // Int. J. Heat Fluid Flow. — 2002. — Vol. 23. — Issue 5. — P. 547–553.
- 9 Berg J.R. Prediction of the flow structure in a turbulent rectangular free jet / J.R. Berg, S.J. Ormiston, H.M. Soliman // Int. Commun. Heat and Mass Transf. — 2006. — Vol. 33. — No. 5. — P. 552–563.
- 10 Faghani E. Numerical investigation of turbulent free jet flows issued from rectangular nozzles: the influence of small aspect ratio / E. Faghani, R. Maddahian, P. Faghani, B. Farhanieh // Archive of applied mechanics. — 2010. — Vol. 80. — No. 7. — P. 727–745.
- 11 Исатаев С.И. Экспериментальное исследование трехмерных турбулентных струй, истекающих из сопла с прямоугольным выходным сечением / С.И. Исатаев, Ғ. Төлеуов, М.С. Исатаев, Ш.А. Болысбекова // Инженерно-физический журн. — 2016. — Т. 89, № 2. — С. 383–387.
- 12 Исатаев М.С. Экспериментальное исследование распространения трехмерных турбулентных струй из прямоугольных сопел / М.С. Исатаев, Ғ. Төлеуов, К.А. Есеналина // Инженерно-физический журн. — 2017. — Т. 90, № 6. — С. 1543–1548.
- 13 Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй / Г.Н. Абрамович, Т.А. Гиршович, С.Ю. Крашенинников и др.; под ред. Г.Н. Абрамовича. — 2-е изд., перераб. и доп. — М., 1984. — С. 720.
- 14 Tsuchiya Y. On the spread of rectangular jets / Y. Tsuchiya, C. Horikoshi, T. Sato // Exp. Fluids 4. — 1986. — P. 197–204.
- 15 Quinn W.R. Experimental and numerical study of a turbulent free square jet / W.R. Quinn, J. Militzer // Phys. Fluids 31. — 1988. — P. 1017–1025.

16 Төлеуов Ғ. Шығар кимасы квадрат формалы соплодан ағып шығатын еркін турбулентті ағыншаны эксперименттік зерттеу / Ғ. Төлеуов, М.С. Исатаев, А.Б. Оралбаев, А. Артықбаева, М. Алтайқызы, Ш. Асылбекова // ҚазҰТЗУ хабаршысы. — Алматы, 2018. — № 2(126). — 233–242-б.

Г. Төлеуов, М.С. Исатаев, Ж.К. Сейдулла, А. Досанова, Ж. Толен

Экспериментальное исследование свободной турбулентной струи

В статье приведены результаты исследования динамики развития свободной турбулентной струи, вытекающей из сопла квадратного сечения. Исследования проводились как при наличии внешнего воздействия, так и без воздействия. Средние и пульсационные значения скорости измерялись с использованием термоанометра, был проведен анализ уровня турбулентности. Исследовались безразмерные профили температуры на оси свободной струи, выходящей из сопла. Для исследования вихревой структуры потока использовался метод мгновенной пульсации скорости, измеренный термоанометром и зафиксированный на экране осциллографа. Средние и пульсационные значения скорости, уровня турбулентности (интенсивности турбулентности) измеряли с помощью термоанометра. На основе анализа осциллограмм мгновенных пульсаций рассчитаны частоты развития при появлении крупномасштабных вихрей первого порядка и при их удалении от сопла. Анализ осциллограмм поперечной мгновенной пульсации показал, что колебания скорости имеют определенные частоты. Эти колебания скорости, проявляющиеся на начальном участке, в точности совпадают с частотами крупномасштабных дискретных вихрей, образующихся в свободном пограничном слое. Поскольку ниже по течению, с удалением от выходного сечения сопла, крупномасштабные вихри первого порядка взаимодействуют между собой и в результате увеличения это приводит к возникновению высокоамплитудных низкочастотных колебаний скорости.

Ключевые слова: сопло, свободной струя, турбулентное течение, экспериментальное исследование, профили температуры и скорости.

G. Toleuov, M.S. Isataev, Zh.K. Seidulla, A. Dosanova, Zh. Tolen

Experimental study of free turbulent jet

In the article the results of studying the dynamics of the development of a free turbulent jet flowing out of a square-shaped nozzle are presented. The studies were conducted both in the presence of external influence, and without influence. The average and pulsation values of the velocity were measured using a thermoanometer, and the turbulence level was analyzed. Dimensionless temperature profiles on the axis of the free jet emerging from the nozzle were studied. To study the vortex structure of the flow, the method of instantaneous velocity pulsation measured by a hot-wire anemometer and recorded on an oscilloscope screen was used. Average and pulsation values of speed, level of turbulence (intensity of turbulence) were measured using a hot-wire anemometer. Based on the analysis of the oscillograms of instantaneous pulsations, the development frequencies were calculated for the appearance of large-scale first-order eddies and for their distance from the nozzle. The analysis of the oscillograms of the transverse instantaneous pulsation showed that the speed fluctuations have certain frequencies. These oscillations of the velocity, which manifest themselves in the initial part, coincide exactly with the frequencies of large-scale discrete vortices formed in the free boundary layer. Since downstream, with distance from the nozzle exit section, large-scale first-order eddies interact with each other and, as a result of an increase, this leads to the appearance of high-amplitude low-frequency oscillations of velocity.

Keywords: nozzle, free jet, turbulent flow, experimental study, temperature and speed profiles.

References

- 1 Trentacoste, N., & Sforza, P.M. (1967). Further experimental results for three-dimensional free jets. *AIAA J.*, Vol. 5, No. 5, 885–890.
- 2 Sfeir, A.A. (1976). The velocity and temperature fields of rectangular jets. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, Vol. 19, No.11, 1289–1297.
- 3 Krashenninnikov, S.Yu., & Rogalskaya, E.G. (1979). Rasprostranenie strui iz priamouholnykh sopel, svobodnykh i vblizi ekrana [Spreading a jet of rectangular nozzles, free and near the screen]. *Izvestiia AN SSSR. MZhH – Izv. Academy of Sciences of the USSR. MZHG*, 4, WITH, 39–48 [in Russian].
- 4 Abramovich, G.N. (1983). O deformatsii poperechnogo secheniia priamouholnoi turbulentnoi strui [On the deformation of the cross section of a rectangular turbulent jet]. *Izvestiia AN SSSR. MZhH – Izv. Academy of Sciences of the USSR. MZHG*, 1, WITH, 54–63 [in Russian].

- 5 Quinn, W.R. (1992). Turbulent free jet flows issued from sharp-edged rectangular slots: the influence of slot aspect ratio. *Exp. Thermal Fluid Sci., Vol. 5, No. 2*, 203–215.
- 6 Wilson, R.V., & Demuren, A.O. (1996). Numerical simulation of turbulent jets with rectangular cross-section. *ASME FED, No. 238*, 121–127.
- 7 Holdo, A.E., & Simpson, B.A.F. (2002). Simulation of high-aspect-ratio jets. *Int. J. Numer. Methods Fluids, Vol. 39, No. 4*, 343–359.
- 8 Rembold, B., Adams, N.A., & Kleiser, L. (2002). Direct numerical simulation of a transitional rectangular jets. *Int. J. Heat Fluid Flow, Vol. 23, Issue 5*, 547–553.
- 9 Berg, J.R., Ormiston, S.J., & Soliman, H.M. (2006). Prediction of the flow structure in a turbulent rectangular free jet. *Int. Commun. Heat and Mass Transf., Vol. 33, No. 5*, 552–563.
- 10 Faghani, E., Maddahian, R., Faghani, P., & Farhanieh, B. (2010). Numerical investigation of turbulent free jet flows issued from rectangular nozzles: the influence of small aspect ratio. *Archive of applied mechanics, Vol. 80, No. 7*, 727–745.
- 11 Isatayev, S.I., Toleuov, G., Isatayev, M.S., & Bolysbekova, Sh.A. (2016). Eksperimentalnoe issledovanie trekhmernykh turbulentnykh strui, istekaiushchikh iz sopla s priamougolnym vykhodnym secheniem [Experimental study of three-dimensional turbulent jets emanating from a nozzle with a rectangular exit section]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal – Physical Engineering Journal, Vol. 89, 2*, WITH, 383–387 [in Russian].
- 12 Isatayev, M.S., Toleuov, G., & Esenalina, K.A. (2017). Eksperimentalnoe issledovanie rasprostraneniia trekhmernykh turbulentnykh strui iz priamougolnykh sopel [An experimental study of the distribution of three-dimensional turbulent jets from rectangular nozzles]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal – Physical Engineering Journal, Vol. 90, 6*, 1543–1548 [in Russian].
- 13 Abramovich, G.N., Girshovich, T.A., Krashennikov, C.Yu. & et al. (1984). Teoriia turbulentnykh strui [Theory of Tours]. (2d ed.). G.N. Abramovich (Eds.). Moscow: WITH [in Russian].
- 14 Tsuchiya, Y., Horikoshi, C., & Sato, T. (1986). On the spread of rectangular jets. *Exp. Fluids 4*, 197–204.
- 15 Quinn, W.R., & Militzer, J. (1988). Experimental and numerical study of a turbulent free square jet. *Phys. Fluids 31*, 1017–1025.
- 16 Toleuov, G., Isatayev, M.S., Oralbaev, A.B., Artykbaeva, A., Altaieva, M., & Asilbekova, Sh. (2018). Shyhar kimasy kvadrat formaly soplodan ahyp shyhatyn erkin turbulentti ahynshany eksperimenttik zertteu [Experimental study of the free turbulent stream from the quadratic form of the crosswalks]. *KazUTZU khabarshysy – Bulletin of KAZTITU, 2 (126)*, 233–242. Almaty [in Kazakh].

A.O. Saulebekov¹, A.A. Trubitsyn², Zh.T. Kambarova³

¹Kazakhstan branch of M.V. Lomonosov Moscow State University, Nur-Sultan, Kazakhstan;

²Ryazan State Radio Engineering University, Russia;

³Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan

(E-mail: kambarova@bk.ru)

Calculation of electron-optical characteristics of a quadrupole-cylindrical field

The article is devoted to the calculation and analysis of electron-optical characteristics of a electrostatic quadrupole-cylindrical field. The object of the research is the development of an energy analyzer based on a quadrupole-cylindrical field. The structure of electrostatic quadrupole-cylindrical fields is obtained on the basis of the superposition of a basic cylindrical field and axially symmetrical cylindrical quadrupoles. The calculation of electron-optical characteristics of a quadrupole-cylindrical field was fulfilled on the basis of the analytical method for calculating of trajectories of charged particles. The problem of integrating of differential equations of charged particle motion and the analytical description of the trajectory equation in a quadrupole-cylindrical field has been solved. A projection of charged particle trajectory from the source to its image has been calculated. The main aberration coefficients that determine the conditions of second-order angular focusing are calculated. The most optimal scheme of a quadrupole-cylindrical mirror for energy analysis has been found.

Keywords: electron spectroscopy, quadrupole-cylindrical field, quadrupole, energy analyzer, electron-optical characteristics, electron-optical scheme.

The implementation of electron spectroscopy methods is based on the use of complex equipment, one of the main elements of which is a dispersion energy analyzer of low and medium energy electrons. At present, the capabilities of the known energy analyzers used in the study of the solid surface are largely exhausted. Therefore, energy analysis of charged particles beams, as an effective method for studying nanostructures, requires the modernization of existing analyzing systems or the creation of qualitatively new analyzing systems based on the further development of the theory.

A new class of axially symmetric Laplace fields, built on the basis of the synthesis of multipoles and a cylindrical field, and of practical interest for solving the problem of energy analysis of charged particle beams, was first proposed in [1, 2]. The potential of a multipole-cylindrical field, built on the basis of the superposition of a cylindrical field and a various order circular multipole, has the following form

$$U(r, z) = \mu \ln r + U_m(r, z), \quad (1)$$

where $U_m(r, z)$ is a circular multipole; μ is coefficient that determines the weight contribution of a cylindrical field. Connecting multipole components of different order (quadrupole, hexapole, sextupole, etc.) to a basic cylindrical field leads to the synthesis of a wide class of various axially symmetric fields, among which variants of mirror analyzers schemes with improved quality of angular focusing can be found.

Earlier, the calculation of structures of electrostatic quadrupole-cylindrical fields (QCF), synthesized based on the sum of a basic cylindrical field and axially symmetric cylindrical quadrupoles of various types, was given in [3]. Equipotential portraits of quadrupole-cylindrical fields of various types are presented. The

analysis of the obtained equipotential portraits of QCF was carried out. It is established that an electron mirror with QCF, having potential

$$U_q(r, z) = U_0(\mu + z) \ln r, \tag{2}$$

is more accessible for analytical study of its electron-optical properties and for building on its base a highluminosity energy analyzer. It is noted that this QCF at the value $\mu = 1$, coincides with the well-known Wannberg's field, proposed for the development of a device operating in a spectrograph mode [4]

$$U = \frac{V}{\ln(r_1/r_0)}(1 + Az) \ln \frac{r}{r_0}, \tag{3}$$

where A is a small dimensionless parameter. The presence of a small parameter A gives an additional degree of freedom in choosing the desired distribution of the electrostatic field and expands the ability to search for the most optimal analyzer scheme based on QCF.

The results of numerical modeling of electron-optical schemes of QCF-energy analyzer are presented in [5, 6]. Corpuscular-optical parameters of schemes with various parameters A are calculated.

The investigated QCF is formed in the space between two axially symmetric coaxial electrodes, the inner of which has a cylindrical shape (radius r_0) and is under the Earth potential, and deflecting potential U_0 is applied to an outer electrode having a curvilinear profile $r = r_0 \exp\left[\frac{\ln(r_1/r_0)}{1 + Az}\right]$ (Fig. 1).

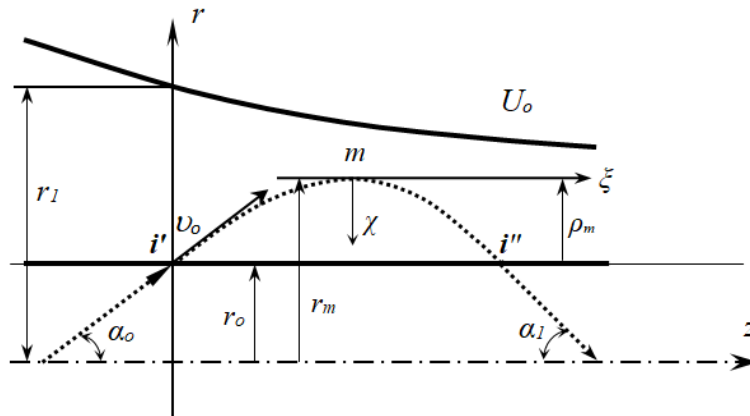


Figure 1. An electron-optical scheme of the QCF-mirror analyzer

Calculation of characteristics of QCF (3) is presented below, this calculation is performed on the basis of the analytical method for calculating of trajectories, proposed earlier in [7, 8], According to this method, the coordinate system x, ξ is located at the turning point m of the trajectory, and from this point the counting of the left and right branches of the trajectory, asymmetrical about the axis x , begins. Here and in the future, all linear dimensions will be kept in shares of the radius r_0 of the inner cylindrical electrode.

$$z = z_m \mu \xi, \quad \frac{r}{r_0} = \frac{(1 + \rho_m) r_0}{r_0} - \frac{x \cdot r_0}{r_0} = R - x, \quad R = 1 + \rho_m. \tag{4}$$

The distribution of QCF (3) in coordinates x, ξ is as follows

$$U = U_{1,2}(x, \xi) = U_0 \omega (1 \pm \mu A' \xi) \ln(R - x), \tag{5}$$

where $R = \frac{r_m}{r_0} = 1 + \rho_m$, $\omega = (1 - Az_{m1}) / \ln(r_1/r_0)$, $A' = \frac{A}{1 - Az_{m1}}$.

The solution of equations of motion in the field leads to the following integro-differential equation of charged particlemotion in QCF (3), in which it is temporarily assumed that $A = \pm A'$ [7, 8].

$$\left(\xi'_{1,2}\right)^2 \left\{ -\ln\left(1 - \frac{x}{R}\right) + A \left[\xi \ln(R - x) - \int_0^x \ln(R - x) \xi' dx \right] \right\} = F_{m_{1,2}} + A \int_0^x \ln(R - x) \xi' dx \tag{6}$$

and the condition of connection the left and right branches of the trajectory at the turning point m

$$P_1^2(A) \cot^2 \alpha - A' f_{m_1} = P_2^2(A) \cot^2 \alpha_1 + A' f_{m_2}, \quad (7)$$

where $f_{m_{1,2}} = \int_0^{\rho_m} \ln(R-x) \xi' dx$, $P_1^2(A) = \frac{P_o^2}{1 - Az_m}$ is reflection parameter for the left branch;

$P_2^2(A) = \frac{P_o^2}{1 - Az_m} \frac{\sin^2 \alpha_1}{\sin^2 \alpha_o}$ is reflection parameter for the right branch and $P_o^2 = \frac{W}{qU} \ln\left(\frac{r_1}{r_o}\right) \sin^2 \alpha_o$ is the parameter connecting the geometric and energy characteristics of the reflection of a cylindrical mirror analyzer [8]. In these formulas, the number 1 in the subscript corresponds to the functions for the left branch; the number 2 corresponds to functions of the right branch of the trajectory.

The radial component $R = 1 + \rho_m$ of turning point of the trajectory is determined from the integro-differential equation (6) provided that $x = \rho_m, (\xi')^2 = \cot^2 \alpha_{0,1}$ and is reduced to the following expression to determine R

$$\ln R = P_{1,2}^2(A) \cot^2 \alpha_{0,1} + A' f_{m_{1,2}}. \quad (8)$$

The inclination angle of the trajectory at the exit from the field (3) is determined from the condition of connection of the trajectory branches at its vertex

$$\cot^2 \alpha_1 = \frac{P_1^2(A) \cot^2 \alpha_0 + A'(f_{m_1} + f_{m_2})}{P_2^2(A)} = \frac{P_0^2 \cot^2 \alpha_0 + A(f_{m_1} + f_{m_2})}{P_0^2 - A(f_{m_1} + f_{m_2})}. \quad (9)$$

Integrating equation (6) by an approximate-analytical method of decomposing a quantity ξ into a fractional-power series $\xi = \sqrt{x} \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n + \sum_{n=1}^{\infty} a_n x^n$ [4, 5], using the method of successive approximations for determining R , we obtain the equations for the basic electron-optical characteristics of QCF. The parameter $R_0 = \exp(P^2)$ of a cylindrical mirror analyzer [9] is used as a zero approximation in the determination R . Final results of the calculation of characteristics $\rho_m = R - 1$ and ξ_n , obtained as a series expansion by the magnitude of reflection parameter P up to order 12 inclusive are presented below:

$$\begin{aligned} \rho_m = & \left(1 + p^2 + \frac{1}{2} p^4 + \frac{1}{6} p^6 + \frac{1}{24} p^8 + \dots\right) - \left(\frac{2}{3} p^4 + \frac{14}{15} p^6 + \frac{71}{105} p^8 + \dots\right) \times \\ & \times \cot \alpha_o \cdot A + \left[\left(\frac{1}{18} p^6 + \frac{11}{90} p^8 + \dots\right) + \left(p^6 + \frac{101}{45} p^8 + \dots\right) \cot^2 \alpha_o\right] \cdot A^2 \end{aligned} \quad (10)$$

is the radial coordinate of the trajectory vertex in the field (3);

$$\begin{aligned} \xi_i = & \left(4 p^2 - \frac{8}{3} p^4 - \frac{16}{15} p^6 - \frac{32}{105} p^8 + \dots\right) \cdot \cot \alpha_o - \\ & - \left[\left(\frac{8}{3} p^4 + \frac{176}{45} p^6 + \frac{64}{21} p^8 + \dots\right) + \left(\frac{16}{3} p^4 + \frac{128}{15} p^6 + \frac{2176}{315} p^8 + \dots\right) \cot^2 \alpha_o\right] \cdot A + \\ & + \left[\left(\frac{32}{3} p^6 + \frac{7744}{315} p^8 + \dots\right) \cdot \cot \alpha_o + \left(\frac{128}{9} p^6 + \frac{512}{15} p^8 + \dots\right) \cdot \cot^3 \alpha_o\right] \cdot A^2 \end{aligned} \quad (11)$$

is the projection of the trajectory on the symmetry axis z of the mirror in the area from i' to i'' ;

$$\begin{aligned} \cot \alpha_1 = & \cot \alpha_o - \left(\frac{4}{3} p^2 + \frac{16}{15} p^4 + \frac{16}{35} p^6 + \dots\right) \cdot [1 + \cot^2 \alpha_o] \cdot A + \\ & + \left[\left(\frac{16}{3} p^4 + \frac{128}{15} p^6 + \frac{869}{126} p^8 + \dots\right) \cdot [\cot \alpha_o + \cot^3 \alpha_o]\right] \cdot A^2 \end{aligned} \quad (12)$$

is the inclination angle of the trajectory at the exit from QCF.

The total projection of the trajectory on the symmetry axis of a quadrupole-cylindrical mirror from the source to its image is the sum of the projections of the trajectory in the mirror field and in the region of the

inner cylindrical electrode

$$l = \frac{L}{r_0} = \Delta_1 \cot \alpha_0 + \xi_i + \Delta_2 \cot \alpha_1, \quad (13)$$

where Δ_1, Δ_2 are values of distance of the source and its image from the surface of the inner cylindrical electrode, which are considered positive in direction from the radius r_0 .

For the analysis of characteristics of an electrostatic QCF-energy analyzer, aberration coefficients of spatial focusing of the 1st, 2nd and 3rd orders were determined: $\frac{dl}{d\alpha}, \frac{d^2l}{d\alpha^2}, \frac{d^3l}{d\alpha^3}$:

$$\frac{dl}{d\alpha} = \Delta_1 [1 + \cot^2 \alpha_0] + \frac{d\xi_i}{d\alpha} + \Delta_2 \frac{d}{d\alpha} (\cot \alpha_1); \quad (14)$$

$$\frac{d^2l}{d\alpha^2} = 2\Delta \cot \alpha_0 [1 + \cot^2 \alpha_0] + \frac{d^2\xi_i}{d\alpha^2} + \Delta \frac{d^2}{d\alpha^2} (\cot \alpha_1); \quad (15)$$

$$\frac{d^3l}{d\alpha^3} = -2\Delta [1 + 4\cot^2 \alpha_0 + 3\cot^4 \alpha_0] + \frac{d^3\xi_i}{d\alpha^3} + \Delta \frac{d^3}{d\alpha^3} (\cot \alpha_1). \quad (16)$$

Due to the awkwardness expressions for aberration coefficients, here only formulas defining the magnitude of first order aberrations $\frac{dl}{d\alpha}$ are given.

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_i}{d\alpha} = & \left(-4P^2 - \frac{8}{3}P^4 - \frac{16}{15}P^6 - \frac{32}{105}P^8 - \dots \right) + \left(8P^4 + \frac{16}{3}P^6 + \frac{32}{15}P^8 \right) \cot^2 \alpha_0 - \\ & - \left[\left(\frac{32}{5}P^6 + \frac{3328}{315}P^8 + \dots \right) \cot \alpha_0 + \left(\frac{32}{3}P^4 + \frac{512}{15}P^6 + \frac{4352}{105}P^8 + \dots \right) \cot^3 \alpha_0 \right] A + \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & + \left[\left(-\frac{32}{3}P^6 - \frac{7744}{315}P^8 + \dots \right) + \left(\frac{32}{3}P^6 + \frac{3136}{45}P^8 + \dots \right) \cot^2 \alpha_0 + \left(\frac{128}{3}P^6 + \frac{512}{3}P^8 + \dots \right) \cot^4 \alpha_0 \right] A^2; \\ & \frac{d}{d\alpha} (\cot \alpha_1) = -[1 + \cot^2 \alpha_0] - \left(\frac{32}{15}P^4 + \frac{64}{35}P^6 + \frac{256}{315}P^8 \right) [\cot \alpha_0 + \cot^3 \alpha_0] A + \\ & + \left[\left(-\frac{16}{3}P^4 - \frac{128}{15}P^6 - \frac{869}{126}P^8 \dots \right) + \left(\frac{256}{15}P^6 + \frac{1738}{63}P^8 + \dots \right) \cot^2 \alpha_0 + \right. \\ & \left. + \left(\frac{16}{3}P^4 + \frac{128}{15}P^6 + \frac{4345}{126}P^8 \dots \right) \cot^4 \alpha_0 \right] A^2. \end{aligned} \quad (18)$$

The magnitude of the linear dispersion in energy $D = \frac{dl}{d\varepsilon}$ (where $\varepsilon = \frac{\Delta\omega}{\omega}$ is the value of the relative energy spread in the particle beam) is determined by following expressions

$$D = \frac{dl}{d\varepsilon} = \frac{d\xi_i}{d\varepsilon} + \Delta \frac{d}{d\varepsilon} (\cot \alpha_1), \quad (19)$$

where

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_i}{d\varepsilon} = & \left(4P^2 + \frac{16}{3}P^4 + \frac{16}{5}P^6 + \frac{128}{105}P^8 - \dots \right) \cot \alpha_0 + \left(8P^4 + \frac{16}{3}P^6 + \frac{32}{15}P^8 \right) \cot^2 \alpha_0 - \\ & - \left[\left(\frac{16}{3}P^6 + \frac{176}{15}P^8 + \frac{256}{21}P^8 + \dots \right) + \left(\frac{32}{3}P^4 + \frac{128}{5}P^6 + \frac{8704}{315}P^8 + \dots \right) \cot^2 \alpha_0 \right] A + \\ & + \left[\left(32P^6 + \frac{30976}{315}P^8 + \dots \right) \cot \alpha_0 + \left(\frac{128}{3}P^6 + \frac{2048}{15}P^8 + \dots \right) \cot^3 \alpha_0 \right] A^2. \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{d}{d\varepsilon}(\cot\alpha_1) = -\left(\frac{4}{3}P^2 + \frac{32}{15}P^4 + \frac{48}{35}P^6 + \frac{512}{945}P^8 + \dots\right)\left[1 + \cot^2\alpha_0\right]A +$$

$$+ \left[\left(-\frac{16}{3}P^4 - \frac{128}{15}P^6 - \frac{869}{126}P^8 - \dots\right) + \left(\frac{256}{15}P^6 + \frac{1738}{63}P^8 + \dots\right)\cot^2\alpha_0 + \right. \\ \left. + \left(\frac{32}{3}P^4 + \frac{128}{5}P^6 + \frac{1738}{63}P^8 + \dots\right)\left[\cot\alpha_0 + \cot^3\alpha_0\right] \right] A^2. \quad (21)$$

Table shows the basic electron-optical characteristics of QCF-energy analyzers for schemes with $A = -0.01$, $A = +0.01$, $A = 0$, calculated depending on the entering angle α_0 and reflection parameter P , and satisfying the conditions of second-order angular focusing $\frac{dl}{d\alpha} = \frac{d^2l}{d\alpha^2} = 0$.

Table

Electron-optical characteristics of QCF

$A=+0,01$	α_0 , degree	P	r_m	$\Delta = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$	α_1 , degree	$l = \frac{L}{r_0}$	$D = \frac{dl}{d\varepsilon}$	$\frac{d^3l}{d\alpha^3}$
	35	0.4315	0.2042	0.2131	35.1638	1.8068	1.3430	-4.5463
	36	0.4825	0.2615	0.2770	36.2123	2.2503	1.7140	-5.5699
	37	0.5324	0.3266	0.3519	37.2686	2.7382	2.1391	-6.7186
	38	0.5817	0.4011	0.4409	38.3345	3.2815	2.6317	-8.0431
	39	0.6312	0.4871	0.5478	39.4123	3.8955	3.2104	-9.6113
	40	0.6812	0.5871	0.6779	40.5050	4.5983	3.8980	-11.5073
	41	0.7322	0.7047	0.8382	41.6166	5.4151	4.7267	-13.8498
	42	0.7848	0.8446	1.0391	42.7529	6.3806	5.7410	-16.8080
	43	0.8394	1.0135	1.2952	43.9216	7.5437	7.0046	-20.6319
$A=0$	35	0.4249	0.1979	0.2069	35	1.7560	1.7560	-4.3979
	36	0.4743	0.2522	0.2677	36	2.1787	2.1787	-5.3537
	37	0.5221	0.3133	0.3382	37	2.6383	2.6383	-6.4048
	38	0.5690	0.3823	0.4207	38	3.1430	3.1430	-7.5887
	39	0.6154	0.4605	0.5179	39	3.7025	3.7025	-8.9484
	40	0.6618	0.5496	0.6339	40	4.3289	4.3289	-10.5368
	41	0.7083	0.6516	0.7718	41	5.0366	5.0366	12.4187
	42	0.7552	0.7690	0.9389	42	5.8440	5.8440	-14.6779
	43	0.8028	0.9049	1.1424	43	6.7740	6.7740	-17.4230
$A=-0,01$	35	0.4187	0.1920	0.2012	34.8446	1.7091	1.2765	-4.2629
	36	0.4665	0.2437	0.2592	35.8001	2.1128	1.6186	-5.1590
	37	0.5126	0.3014	0.3260	36.7491	2.5487	2.0047	-6.1321
	38	0.5575	0.3658	0.4031	37.6908	3.0216	2.4424	-7.2061
	39	0.6016	0.4378	0.4929	38.6239	3.5392	2.9429	-8.4146
	40	0.6452	0.5188	0.5979	39.5466	4.1102	3.5193	-9.7950
	41	0.6885	0.6098	0.7215	40.4572	4.7442	4.1873	-11.3896
	42	0.7317	0.7127	0.8677	41.3534	5.4534	4.9669	-13.2524
	43	0.7749	0.8291	1.0416	42.2323	6.2517	5.8820	-15.4467

Here the following parameters are presented: r_m is the radial coordinate of the trajectory vertex in the mirror field; $\Delta = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$ is the value of the average total distance of the source and its image from the surface of the inner cylindrical electrode, which is determined from the condition of first order angular focusing: $\frac{dl}{d\alpha} = 0$,

$$\Delta = \frac{d\xi_i}{d\alpha} / \left[1 + \cot\alpha_0 - \frac{d}{d\alpha}(\cot\alpha_1) \right]. \quad (22)$$

Table also presents: α_1 is the exit angle of the trajectory from the mirror field; $l = \frac{L}{r_0}$ is focal length and $D = \frac{dl}{d\varepsilon}$ is the value of the relative linear dispersion in energy, $\frac{d^3l}{d\alpha^3}$ is cubic angular aberration.

The analysis of the data of the Table shows that in the mirror energy analyzers based on QCF in a wide range of parameter values P and α_0 , the second order angular focusing regime is implemented. With an increase of P and α_0 parameters, an increase of the cubic angular aberration $\frac{d^3l}{d\alpha^3}$ is observed, which leads to a decrease of the resolution of the analyzer.

Comparing of parameters of the schemes with different values A shows that the angular aberrations of the analyzers with $A < 0$, the outer electrode of which has an increasing exponential profile, are smaller than those of QCF-analyzers with $A > 0$ and less than those of the mirror analyzer corresponding to the schemes with $A = 0$. This means that mirror analyzers based on QCF with improved electron-optical characteristics must be chosen among the schemes with $A < 0$.

At small values of the parameter A , the profile of the generator of the outer electrode is approximated by a sloping straight line, which allows replacing the outer exponential electrode by conical one. In the scheme of the most optimal energy analyzer based on QCF, presented in Figure 1, the improving of resolution by 30 % is achieved by using an outer deflecting electrode in the cone form with a small angle of inclination of the generator line.

Thus, equations for the trajectories of charged particle motion in an electrostatic QCF are determined. The general parameters that determine the electron-optical properties of quadrupole-cylindrical analyzers are calculated. It has been established that for all the QCF schemes with $A = 0.01$, $A = 0$, $A = -0.01$ a second-order angular focusing regime is performed, and the best focusing schemes correspond to analyzers with $A = -0.01$, in which an outer electrode has an increasing exponential profile at a small inclination angle of the generatrix.

References

- 1 Зашквара В.В. Осесимметричные электростатические мультиполи, их приложение / В.В. Зашквара, Н.Н. Тындык // Журнал технической физики. — 1991. — Т. 61, Вып. 4. — С. 148–157.
- 2 Zashkvara V.V. Potential fields based on circular multipole series / V.V. Zashkvara, N.N. Tyndyk // Nuclear Instruments and Methods. — 1996. — Vol. A 370. — P. 452–460.
- 3 Kambarova Zh.T. Calculation of the structure of electrostatic quadrupole-cylindrical fields / Zh.T. Kambarova, A.O. Saulebekov // Bulletin of the University of Karaganda. Ser. Physics. — 2018. — No. 1(89). — P. 66–71.
- 4 Wannberg B. An electrostatic mirror spectrometer with coaxial electrodes for multi-detector operation / B. Wannberg // Nuclear Instruments and Methods. — 1973. — 107. — P. 549–556.
- 5 Saulebekov A.O. Development of mirror energy analyzer based on electrostatic quadrupole-cylindrical field / A.O. Saulebekov, Zh.T. Kambarova // Eurasian Physical Technical Journal. — 2017. — 14, 2(28). — P. 42–47.
- 6 Saulebekov A.O. Calculation and modeling of the motion of charged particles in the quadrupole-cylindrical field / A.O. Saulebekov, Zh.T. Kambarova // Eurasian Physical Technical Journal. — 2018. — 15, 1 (29). — P. 55–60.
- 7 Zashkvara V.V. Calculation of trajectories in a multipole cylindrical field / V.V. Zashkvara, B.U. Ashimbaeva, K.Sh. Chokin // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2002. — 122. — P. 195–202.
- 8 Ashimbaeva B.U. Focusing Properties of a mirror analyzer with hexapole cylindrical field / B.U. Ashimbaeva, K.Sh. Chokin, A.O. Saulebekov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. — 2005. — 143. — P. 29–32.
- 9 Зашквара В.В. Фокусирующие свойства электростатического зеркала с цилиндрическим полем / В.В. Зашквара, М.И. Корсунский, О.С. Космачев // Журнал технической физики. — 1966. — Т. 36. — С. 132–138.

А.О. Саулебеков, А.А. Трубицын, Ж.Т. Камбарова

Квадрупольді-циліндрлік өрістің электронды-оптикалық сипаттамаларын есептеу

Мақала электрстатикалық квадрупольді-циліндрлік өрістің электронды-оптикалық сипаттамаларын есептеу мен талдауға арналған. Зерттеу нысаны квадрупольді-циліндрлік өріс негізінде энергия талдағышты құрастыру болып табылады. Электрстатикалық квадрупольді-циліндрлік өрістердің құрылымы базалық цилиндрлік өріс пен осьтік симметриялық цилиндрлік квадрупольдердің суперпозициясы негізінде алынған. Квадрупольді-циліндрлік өрістің электронды-оптикалық сипаттамаларын есептеу зарядталған бөлшектердің қозғалыс траекторияларын есептеудің аналитикалық әдісі негізінде жүргізілген. Квадрупольді-циліндрлік өрісте зарядталған бөлшектер қозғалысының дифференциалдық теңдеулерін интегралдау және траектория теңдеуінің аналитикалық сипаттау есебі шешілген. Зарядталған бөлшектің көзден оның кескініне дейінгі қозғалыс траектория проекциясының есептелуі жүргізілген. Екінші ретті бұрыштық тоғыстау шарттарын анықтайтын негізгі абберрациялық коэффициенттер есептелген. Энергия талдау үшін квадрупольді-циліндрлік айнаын ең тиімді сұлбасы анықталды.

Кілт сөздер: электрондық спектроскопия, квадрупольді-циліндрлік өріс, квадруполь, энергия талдағышы, электронды-оптикалық сипаттамалар, электронды-оптикалық сұлба.

А.О. Саулебеков, А.А. Трубицын, Ж.Т. Камбарова

Расчет электронно-оптических характеристик квадрупольно-цилиндрического поля

Статья посвящена расчету и анализу электронно-оптических характеристик электростатического квадрупольно-цилиндрического поля. Объектом исследования является разработка энергоанализатора на основе квадрупольно-цилиндрического поля. Структура электростатических квадрупольно-цилиндрических полей получена на основе суперпозиции базового цилиндрического поля и осесимметричных цилиндрических квадруполей. Расчет электронно-оптических характеристик квадрупольно-цилиндрического поля выполнен на основе аналитического метода расчета траекторий движения заряженных частиц. Решена задача интегрирования дифференциальных уравнений движения заряженных частиц и аналитического описания траекторного уравнения в квадрупольно-цилиндрическом поле. Выполнен расчет проекции траектории движения заряженной частицы от источника до его изображения. Рассчитаны основные абберрационные коэффициенты, определяющие условия угловой фокусировки второго порядка. Найдена наиболее оптимальная для энергоанализа схема квадрупольно-цилиндрического зеркала.

Ключевые слова: электронная спектроскопия, квадрупольно-цилиндрическое поле, квадруполь, энергоанализатор, электронно-оптические характеристики, электронно-оптическая схема.

References

- 1 Zashkvara, V.V., & Tyndyk, N.N. (1991). Osesimmetrichnye elektrostatischekie multipoli, ikh prilozhenie [Axiallysymmetric electrostatic multipoles, their application]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Journal of Technical Physics*, 61, 4, 148–157 [in Russian].
- 2 Zashkvara, V.V., & Tyndyk, N.N. (1996). Potential fields based on circular multipole series. *Nuclear Instruments and Methods*, Vol. A 370, 452–460.
- 3 Kambarova, Zh.T., & Saulebekov, A.O. (2018). Calculation of the structure of electrostatic quadrupole-cylindrical fields. *Bulletin of the University of Karaganda. Series Physics*, 1, 89, 66–71.
- 4 Wannberg, B. (1973). An electrostatic mirror spectrometer with coaxial electrodes for multi-detector operation. *Nuclear Instruments and Methods*, 107, 549–556.
- 5 Saulebekov, A.O., & Kambarova, Zh.T. (2017). Development of mirror energy analyzer based on electrostatic quadrupole-cylindrical field. *Eurasian Physical Technical Journal*, 14, 2(28), 42–47.
- 6 Saulebekov, A.O., & Kambarova, Zh.T. (2018). Calculation and modeling of the motion of charged particles in the quadrupole-cylindrical field. *Eurasian Physical Technical Journal*, 15, 1 (29), 55–60.
- 7 Zashkvara, V.V., Ashimbaeva, B.U., & Chokin, K.Sh. (2002). Calculation of trajectories in amultipole cylindrical field. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 122, 195–202.
- 8 Ashimbaeva, B.U., Chokin, K.Sh., & Saulebekov, A.O. (2005). Focusing Properties of a mirror analyzer with hexapole cylindrical field. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 143, 29–32.
- 9 Zashkvara, V.V., Korsunskiy, M.I., & Kosmachev, O.S. (1966). Fokusruiushchie svoystva elektrostatischekoho zerkala s tsilindricheskim polem [Focusing properties of an electrostatic mirror with a cylindrical field]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Journal of Technical Physics*, 36, 132–138 [in Russian].

О.В. Разина, П.Ю. Цыба, Ж.М. Сагидуллаева

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
(E-mail: olvikraz@mail.ru)*

Степенное решение модели $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией

В статье рассмотрена модель $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом $F_{\mu\nu}F^{\mu\nu}$ и g -эссенцией в четырех измерениях совместно с однородной, изотропной и плоской Вселенной Фридмана-Робертсона-Уокера. Введение в действие для $f(R)$ -гравитации максвелловского члена позволяет найти новые подходы к решению проблемы наблюдаемого ускоренного расширения Вселенной. g -эссенция содержит, как и частный случай, две важные модели: k -эссенцию и f -эссенцию. Для этой модели найдена система уравнений движения. Построено степенное решение для масштабного фактора, скалярного и фермионного полей. Получено выражение для 4-вектора потенциала. Восстановлены скалярный и фермионный потенциалы. Получены и изучены энергетические условия. Данные условия накладывают очень простые и не зависящие от модели ограничения на поведение плотности энергии и давления, так как не требуют определенного уравнения состояния вещества. Для рассматриваемой модели выполняется нулевое, слабое и доминирующее энергетическое условие и не выполняется сильное энергетическое условие. Найдены плотность энергии, давление, параметр уравнения состояния ω , параметр замедления q и параметр рывка j , значения которых соответствуют ускоренному расширению Вселенной при $\lambda > 1$.

Ключевые слова: $f(R)$ -гравитация, гравитация Эйнштейна-Маквелла, g -эссенция, энергетические условия, уравнение состояния, параметр замедления.

Введение

В течение последних ста лет произошла огромная эволюция наших представлений о Вселенной: от статической системы с одной галактикой до Вселенной, расширяющейся миллиарды лет после «большого взрыва». XX век называют золотым веком космологии, так как именно в это время был получен основной объем космологических знаний и представлений об устройстве Вселенной. Это произошло из-за развития ОТО и появления более мощных телескопов, действующих в различных участках спектра электромагнитных волн, что позволило колоссально расширить масштаб наземных и космических наблюдений [1–5]. На основе огромного объема полученной информации появилась Стандартная космологическая модель. Согласно этой модели, мы живем в пространственно плоской, ускоренно расширяющейся Вселенной, которая на три четверти состоит из темной энергии и на одну пятую — из темной материи с небольшими добавками барионной материи и релятивистского компонента [6].

В ОТО на современном этапе стоит проблема наблюдаемого ускоренного расширения Вселенной. Ускорение указывает на силу, которая определяет движение тел. Этой силой не может быть притяжение космических тел друг к другу: взаимное тяготение галактик способно лишь тормозить их

разбегание. А ускорять это движение может сила противоположного знака — она и называется всемирным антитяготением [7].

Также особый интерес представляет рассмотрение различных моделей со скалярными и фермионными полями. Это связано с тем, что они находят широкое применение в теориях элементарных частиц, астрофизике и космологии. Интерес к скалярным и фермионным полям обусловлен, в том числе, и относительной простотой получаемых уравнений и решений в моделях с их использованием. Это позволяет проводить качественный анализ уравнений и находить достаточно ясную физическую интерпретацию получаемых результатов, исходя из аналогий из других областей физики [7–20].

Необходимость изучения модифицированных теорий $f(R)$ -гравитации со скалярными и фермионными полями (g -эссенцией) мотивирована исследованием космологических моделей и точным измерением космологических параметров с целью изучения фундаментальных свойств материи и получения ограничений на классы фундаментальных теорий, в частности, изучения проблем темной энергии и темной материи.

Введение в действие для $f(R)$ -гравитации тензора электромагнитного поля $F_{\mu\nu}$ (максвелловского члена) позволяет найти новые подходы к решению многих проблем космологии, например, наблюдаемого ускоренного расширения Вселенной.

В данной статье рассмотрим действие $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией. Найдем уравнения движения. Построим решение рассматриваемой модели. Определим, может ли такая модель описывать ускоренное расширение Вселенной.

Единицы измерения выбираем так, что $8\pi G = c = \hbar = 1$.

Модель $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией

Рассмотрим действие $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией в четырех измерениях:

$$S_{fMg} = \frac{1}{16\pi G} \int d^4x \sqrt{-g} \{R + f(R) - F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + 2K(X, Y, \phi, \psi, \bar{\psi})\}, \quad (1)$$

где ковариантный тензор электромагнитного поля определяется при помощи производной от 4-вектора потенциала:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu \quad (2)$$

и K является функцией своих аргументов, ϕ — скалярная функция; $\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)^T$ является фермионной функцией, а $\bar{\psi} = \psi^\dagger \gamma^0$ — ее сопряженной функцией. Здесь

$$X = 0.5 g^{\mu\nu} \nabla_\mu \phi \nabla_\nu \phi, \quad Y = 0.5 i [\bar{\psi} \Gamma^\mu D_\mu \psi - (D_\mu \bar{\psi}) \Gamma^\mu \psi]$$

являются каноническими кинетическими членами скалярного и фермионного полей соответственно; ∇_μ и D_μ — ковариантные производные. Заметим, что фермионные поля рассматриваются здесь как классические коммутирующие поля.

Анзац решения для максвелловского члена задается формулой A_μ и является функцией от t . Тогда

$$F_{01} = -F_{10} = \dot{A}_1, \quad F_{02} = -F_{20} = \dot{A}_2, \quad F_{03} = -F_{30} = \dot{A}_3,$$

точка означает производную по времени (все остальные компоненты $F_{\mu\nu}$ эквивалентны нулю).

Рассмотрим однородную, изотропную и плоскую Вселенную Фридмана-Робертсона-Уокера (ФРУ), заполненную g -эссенцией. В этом случае метрика имеет вид

$$ds^2 = -dt^2 + a(t)^2(dx^2 + dy^2 + dz^2), \quad (3)$$

где $a(t)$ является масштабным фактором Вселенной. Для этой метрики уравнение (2) примет вид

$$F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} = 2[g^{00} g^{11} (F_{01})^2 + g^{00} g^{22} (F_{02})^2 + g^{00} g^{33} (F_{03})^2] = -\frac{2}{a^2} [(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]. \quad (4)$$

Тогда действие (1) совместно с (4) запишется в виде

$$S_{fMg} = \frac{1}{8\pi G} \int d^4x \{-3a\dot{a}^2 + \frac{1}{2}a^3 f + a[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2] + a^3 K\}. \quad (5)$$

В случае метрики ФРУ (3) уравнения движения, соответствующие действию (5), запишутся как

$$3H^2 - \rho = 0; \quad (6)$$

$$2\dot{H} + 3H^2 + p = 0; \quad (7)$$

$$\ddot{A}_1 + H\dot{A}_1 = 0; \quad (8)$$

$$\ddot{A}_2 + H\dot{A}_2 = 0; \quad (9)$$

$$\ddot{A}_3 + H\dot{A}_3 = 0; \quad (10)$$

$$K_X \ddot{\phi} + (\dot{K}_X + 3HK_X) \dot{\phi} - K_\phi = 0; \quad (11)$$

$$K_Y \dot{\psi} + 0.5(3HK_Y + \dot{K}_Y) \psi - i\gamma^0 K_\psi = 0; \quad (12)$$

$$K_Y \dot{\bar{\psi}} + 0.5(3HK_Y + \dot{K}_Y) \bar{\psi} + iK_\psi \gamma^0 = 0; \quad (13)$$

$$\dot{\rho} + 3H(\rho + p) = 0, \quad (14)$$

где $H = \frac{\dot{a}}{a}$ является параметром Хаббла, канонические кинетические члены скалярного и фермионного полей

$$X = 0.5\dot{\phi}^2, \quad Y = 0.5i(\bar{\psi}\gamma^0\dot{\psi} - \dot{\bar{\psi}}\gamma^0\psi).$$

Плотность энергии и давление принимают вид

$$\rho = -3H\dot{R}f_{RR} + 3(\dot{H} + H^2)f_R - 0.5f + 2K_X X + K_Y Y - K + \frac{[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{a^2};$$

$$p = \dot{R}^2 f_{RRR} + (2H\dot{R} + \ddot{R})f_{RR} - (3H^2 + \dot{H})f_R + 0.5f + K + \frac{[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{3a^2}.$$

В этой статье мы рассмотрим действие g-эссенции (5) с

$$K = \varepsilon X + \sigma Y - V_1(\phi) - V_2(u) - \eta\phi u,$$

где $\eta = const$; $u = \bar{\psi}\psi$; ε и σ — некоторые константы. Здесь мы можем отметить, что $\varepsilon = 1$ ($\varepsilon = -1$) соответствует обычному (фантомному) случаю. Тогда система (6)-(14) примет вид

$$3H^2 - \rho = 0; \quad (15)$$

$$2\dot{H} + 3H^2 + p = 0; \quad (16)$$

$$\ddot{A}_1 + H\dot{A}_1 = 0; \quad (17)$$

$$\ddot{A}_2 + H\dot{A}_2 = 0; \quad (18)$$

$$\ddot{A}_3 + H\dot{A}_3 = 0; \quad (19)$$

$$\varepsilon\ddot{\phi} + 3\varepsilon H\dot{\phi} + \eta u + V_{1\phi} = 0; \quad (20)$$

$$\sigma\dot{\psi} + \frac{3}{2}\sigma H\psi + iV_2'\gamma^0\psi + i\eta\gamma^0\psi\phi = 0; \quad (21)$$

$$\sigma\dot{\bar{\psi}} + \frac{3}{2}\sigma H\bar{\psi} - iV_2'\bar{\psi}\gamma^0 - i\eta\phi\bar{\psi}\gamma^0 = 0; \quad (22)$$

$$\dot{\rho} + 3H(\rho + p) = 0, \quad (23)$$

где

$$\rho = -3H\dot{R}f_{RR} + 3(\dot{H} + H^2)f_R - 0.5f + 0.5\varepsilon\dot{\phi}^2 + V_1 + V_2 + \eta\phi u + \frac{[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{a^2};$$

$$p = \dot{R}^2 f_{RRR} + (2H\dot{R} + \ddot{R})f_{RR} - (3H^2 + \dot{H})f_R + 0.5f + 0.5\varepsilon\dot{\phi}^2 - V_1 - V_2 + V_2'u + \frac{[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{3a^2}.$$

Исключив f из уравнений (15) и (16), получим

$$\dot{R}^2 f_{RRR} - (H\dot{R} - \ddot{R})f_{RR} + 2\dot{H}f_R + 2\ddot{H} + \varepsilon\dot{\phi}^2 + \eta\phi u + V_2' u + \frac{4[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{3a^2} = 0.$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$\ddot{F} - H\dot{F} + 2\dot{H}F + 2\ddot{H} + \varepsilon\dot{\phi}^2 + \eta\phi u + V_2' u + \frac{4[(\dot{A}_1)^2 + (\dot{A}_2)^2 + (\dot{A}_3)^2]}{3a^2} = 0,$$

где $F = \frac{df}{dR}$.

Из (17)–(19) получим выражение для 4-вектора потенциала

$$\dot{A}_n = \frac{b_n}{a} \quad (n = 1, 2, 3), \tag{24}$$

где $b_n = const$.

Система (15)–(23) имеет решение

$$a = a_0 t^\lambda; \tag{25}$$

$$\phi = \phi_0 t^\delta; \tag{26}$$

$$\psi_l = \frac{c_l}{a^{1.5}} e^{iD(t)}, \quad (l = 1, 2); \tag{27}$$

$$\psi_k = \frac{c_k}{a^{1.5}} e^{-iD(t)}, \quad (k = 3, 4); \tag{28}$$

$$u = \frac{c}{a^3} = \frac{c}{a_0^3 t^{3\lambda}}, \tag{29}$$

где c_j подчиняется следующему условию: $c = |c_1|^2 + |c_2|^2 - |c_3|^2 - |c_4|^2$.

На рисунке 1 представлена зависимость масштабного фактора a от времени t для $\lambda = 4$ (сплошная линия), $\lambda = 2$ (пунктирная линия), $\lambda = 1$ (точечная линия), $\lambda = 0,5$ (штрихпунктирная линия). Масштабный фактор имеет смысл радиуса Вселенной. Как видно из рисунка 1, для того чтобы наша модель описывала ускоренное расширение Вселенной, необходимо $\lambda > 1$. При $\lambda < 1$ наблюдается замедленное расширение Вселенной.

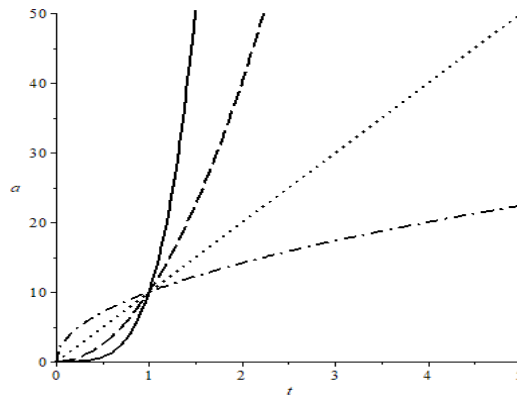


Рисунок 1. Зависимость масштабного фактора a от времени t

Для метрики (3) и скалярного фактора (25) получим скалярную кривизну

$$R = 6(\dot{H} + 2H^2) = \frac{6\lambda(2\lambda-1)}{t^2}.$$

Из (24) и масштабного фактора (25) получим выражение для 4-вектора потенциала в зависимости от времени:

$$A_n = \frac{b_n t^{1-\lambda}}{a_0(1-\lambda)} \quad (n = 1, 2, 3).$$

Из (20) и (25)–(29) потенциал скалярного поля в терминах t и ϕ равен

$$V_1 = -\frac{\varepsilon\phi_0^2\delta^2(\delta-1+3\lambda)}{2(\delta-1)}t^{2(\delta-1)} - \frac{\phi_0\delta\eta c}{a_0^3(\delta-3\lambda)}t^{\delta-3\lambda} - V_{10};$$

$$V_1 = -\frac{\varepsilon\phi_0^2\delta^2(\delta-1+3\lambda)}{2(\delta-1)}\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{\frac{2(\delta-1)}{\delta}} - \frac{\phi_0\delta\eta c}{a_0^3(\delta-3\lambda)}\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{\frac{\delta-3\lambda}{\delta}} - V_{10}.$$

Из (21) и (25)–(29) потенциал фермионного поля равен

$$V_2 = \frac{3\lambda c\eta\phi_0}{a_0^3(\delta-3\lambda)}t^{\delta-3\lambda} + \frac{3\lambda c\sigma}{a_0^3} \int \dot{D}t^{-(3\lambda+1)} dt.$$

Тогда уравнение (15) примет вид

$$3H\dot{R}f_{RR} - 3(\dot{H} + H^2)f_R + 0.5f + 3H^2 + \frac{3\varepsilon\phi_0^2\delta^2\lambda}{2(\delta-1)}t^{2(\delta-1)} -$$

$$- \frac{3\lambda c\sigma}{a_0^3} \int \dot{D}t^{-(3\lambda+1)} dt - \frac{b^2}{a_0^4}t^{-4\lambda} + V_{10} = 0, \quad (30)$$

где $b = b_1^2 + b_2^2 + b_3^2$.

Пусть $f = \beta R^l$, $f_R = \beta l R^{l-1}$, $f_{RR} = \beta l(l-1)R^{l-2}$. Тогда из (30) мы получим

$$D = \frac{a_0^3}{3\lambda c\sigma} \left[\frac{4\lambda b^2 t^{1-\lambda}}{a_0^4(1-\lambda)} - \frac{6\lambda^2 t^{3\lambda-1}}{3\lambda-1} - \beta \left[1 - \frac{l(\lambda-3+2l)}{2\lambda-1} \right] \frac{[6\lambda(2\lambda-1)]^l t^{3\lambda-2l+1}}{3\lambda-2l+1} + \frac{3\varepsilon\lambda\phi_0^2\delta^2 t^{3\lambda+2\delta-1}}{3\lambda+2\delta-1} \right] + D_0$$

и потенциал фермионного поля в терминах t и u :

$$V_2 = \frac{3\lambda\eta\phi_0 c}{a_0^3(\delta-3\lambda)}t^{\delta-3\lambda} + 3\lambda^2 t^{-2} + \frac{\beta}{2} \left[1 - \frac{l(\lambda-3+2l)}{2\lambda-1} \right] [6\lambda(2\lambda-1)]^l t^{-2l} + \frac{3\varepsilon\lambda\phi_0^2\delta^2}{2(\delta-1)}t^{2(\delta-1)} - \frac{b^2}{a_0^4}t^{-4\lambda} + V_{10};$$

$$V_2 = \frac{3\lambda\eta\phi_0 c}{a_0^3(\delta-3\lambda)} \left(\frac{ua_0^3}{c} \right)^{\frac{3\lambda-\delta}{3\lambda}} + 3\lambda^2 \left(\frac{ua_0^3}{c} \right)^{\frac{2}{3\lambda}} + \frac{\beta}{2} \left[1 - \frac{l(\lambda-3+2l)}{2\lambda-1} \right] [6\lambda(2\lambda-1)]^l \left(\frac{ua_0^3}{c} \right)^{\frac{2l}{3\lambda}} +$$

$$+ \frac{3\varepsilon\lambda\phi_0^2\delta^2}{2(\delta-1)} \left(\frac{ua_0^3}{c} \right)^{\frac{2(1-\delta)}{3\lambda}} - \frac{b^2}{a_0^4} \left(\frac{ua_0^3}{c} \right)^{\frac{4}{3}} + V_{10}.$$

Плотность энергии и давление равны

$$\rho = \frac{3\lambda^2}{t^2}; \quad (31)$$

$$p = \frac{\lambda(2-3\lambda)}{t^2}. \quad (32)$$

Существует целый ряд различных теоретических моделей, которые описывают ускоряющее расширение современной Вселенной. Для этих моделей обычно используются феноменологические соотношения $p = \omega\rho$ между давлением p и плотностью энергии ρ каждой из компонент жидкости, где ω – параметр уравнения состояния, или, для краткости, параметр состояния [7]. Компонента с отрицательным параметром уравнения состояния ω соответствует тёмной энергии. Современные эксперименты, в том числе WMAP, свидетельствуют о том, что в настоящее время параметр состояния темной энергии близок к -1 . В частности, из существующих оценок, полученных по результатам наблюдений, вытекает, что с вероятностью 0,95 значение ω лежит в интервале $-1,45 < \omega < -0,74$. С теоретической точки зрения указанная выше область охватывает три различных случая [7]. Фантомная материя соответствует области пространства с параметром $\omega < -1$, где скалярное поле имеет отрицательную кинетическую энергию [12]. Хотя материя этой формы в настоящее время согласуется с наблюдениями, происхождение такого скалярного поля с необычной кинетической энергией непонятно. С другой стороны, недавно было получено, что фантомное поле необязательно является скалярным, оно также может иметь векторные или тензорные степени свободы [8, 21].

В рассматриваемой нами модели параметр уравнения состояния равен

$$\omega = \frac{p}{\rho} = -1 + \frac{2}{3\lambda}.$$

Полученный параметр состояния соответствует современным наблюдательным данным.

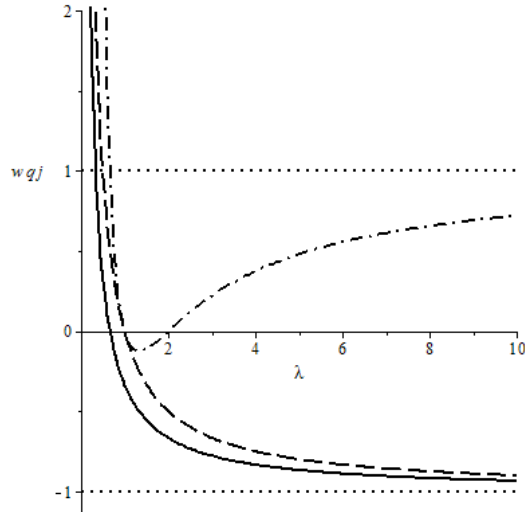


Рисунок 2. Параметр уравнения состояния ω , параметра замедления q и параметра рывка j как функции от λ

На рисунке 2 показана зависимость от λ параметра уравнения состояния ω (сплошная линия), параметра замедления q (пунктирная линия) и параметра рывка j (штрихпунктирная линия).

Большое значение имеют энергетические условия [6]

$$NEC \Rightarrow \rho + p \geq 0; \tag{33}$$

$$WEC \Rightarrow \rho \geq 0, \rho + p \geq 0; \tag{34}$$

$$SEC \Rightarrow \rho + 3p \geq 0, \rho + p \geq 0; \tag{35}$$

$$DEC \Rightarrow \rho \geq 0, -\rho \leq p \leq \rho. \tag{36}$$

Здесь NEC , WEC , SEC и DEC соответственно являются нулевым, слабым, сильным и доминирующим энергетическими условиями. Эти условия накладывают очень простые и не зависящие от модели ограничения на поведение плотности энергии и давления, так как не требуют определенного уравнения состояния вещества. Таким образом, с помощью энергетических условий можно объяснить эволюцию Вселенной, используя общие принципы [6].

Так как мы рассматриваем модель плоской Вселенной с метрикой ФРУ, то можем преобразовать условия (33)-(36) в ограничения на параметр замедления q , который является безразмерной мерой космического ускорения расширения пространства:

$$NEC \Rightarrow q \geq -1; \tag{37}$$

$$SEC \Rightarrow q \geq 0; \tag{38}$$

$$DEC \Rightarrow q \leq 2. \tag{39}$$

Условие WEC всегда выполняется для произвольных вещественных $a(t)$.

При $q > 0$ Вселенная расширяется замедленно. При $q < 0$ Вселенная расширяется ускоренно. Условие NEC (37) имеет достаточно прозрачный смысл. Ускоренное расширение Вселенной возможно только при наличии компонентов с большим отрицательным давлением $p < -\frac{1}{3}\rho$. Энергетическое условие SEC (38) исключает существование таких компонентов. Следовательно, в этом случае $q \geq 0$. Но условия NEC (37) и DEC (39) совместимы с условием $p < -\frac{1}{3}\rho$, поэтому они допускают режимы, в которых $q < 0$ [6].

В рассматриваемой нами модели параметр замедления равен

$$q = -\frac{\ddot{a}a}{\dot{a}^2} = -1 + \frac{1}{\lambda}. \quad (40)$$

Для плотности энергии (31), давления (32) и параметра замедления (40) выполняются энергетические условия NEC, WEC, DEC, но не условие SEC. Как видно из выражения (40) и рисунка 2, при $\lambda > 1$ параметр замедления $q < 0$, следовательно, наша модель описывает ускоренное расширение Вселенной.

Параметр рывка j характеризует скорость изменения ускорения расширения Вселенной:

$$j = \frac{\ddot{a}a^2}{\dot{a}^3} = 1 - \frac{3}{\lambda} + \frac{2}{\lambda^2}. \quad (41)$$

Современные эксперименты, в том числе сверхновые типа Ia, WMAP, свидетельствуют о том, что в настоящее время параметр рывка близок к 1 [1–4]. Как видно из выражения (41) и рисунка (2), при $\lambda > 1$ параметр рывка стремится к 1.

Заключение

Рассмотрев модель $f(R)$ -гравитации с максвелловским членом и g -эссенцией в четырех измерениях совместно с однородной, изотропной и плоской Вселенной Фридмана-Робертсона-Уокера, нашли уравнения движения, решение для масштабного фактора, скалярного и фермионного полей, восстановили скалярный и фермионный потенциалы, изучили энергетические условия. Для рассматриваемой модели выполняются энергетические условия NEC, WEC, DEC и не выполняется условие SEC. Найдены параметр уравнения состояния ω , параметр замедления q и параметр рывка j , значения которых соответствуют ускоренному расширению Вселенной при $\lambda > 1$. Построили графики для функций масштабного фактора a , параметра уравнения состояния ω , параметра замедления q и параметра рывка j .

В настоящее время космологи плохо понимают, почему расширение Вселенной ускоряется. Наиболее впечатляющий аспект космологического ускорения состоит в том, что различные модели его исследования приводят к одному и тому же выводу и чем больше будет этих моделей, тем быстрее, с появлением новых наблюдательных данных, удастся выбрать наиболее адекватные.

Список литературы

- 1 Riess A.G. Supernova Search Team Collaboration / A.G. Riess, et al. // The Astronomical Journal. — 1998. — Vol. 116, No. 3. — P. 1009–1038. DOI: 10.1086/300499.
- 2 Perlmutter S. Supernova Cosmology Project Collaboration / S. Perlmutter, et al. // The Astrophysical Journal. — 1999. — Vol. 517, No. 2. — P. 565–586. DOI: 10.1086/307221.
- 3 Bennett C.L. First-Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Preliminary Maps and Basic Results / C.L. Bennett, et al. // The Astrophysical Journal. Supplement series. — 2003. — Vol. 148, No. 1. — P. 1–27. DOI: 10.1086/377253.
- 4 Spergel D.N. First Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Determination of Cosmological Parameters / D.N. Spergel, et al. // The Astrophysical Journal. Supplement series. — 2003. — Vol. 148, No. 1. — P. 175–194. DOI: 10.1086/377226.
- 5 Netterfield C.B. A measurement by BOOMERANG of multiple peaks in the angular power spectrum of the cosmic microwave background / C.B. Netterfield, et al. // The Astrophysical Journal. — 2002. — Vol. 571. — P. 604–614. DOI: 10.1086/340118.
- 6 Болотин Ю.Л. Расширяющаяся Вселенная: замедление или ускорение? / Ю.Л. Болотин, Д.А. Ерохин, О.А. Лемец // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182, № 9. — С. 941–986.
- 7 Разина О.В. Точные решения уравнений движения некоторых моделей теории струн и гравитации со скалярными и фермионными полями: дис. ... д-ра философии PhD / О.В. Разина. — Астана, 2012. — С. 8, 9.
- 8 Elizalde E. Born–Infeld quantum condensate as dark energy in the universe / E. Elizalde, J. Lidsey, Sh. Nojiri, S. Odintsov // Physics Letters B. — 2003. — Vol. 574. — P. 1–7. DOI: 10.1016/j.physletb.2003.08.074.
- 9 Armendariz-Picon C. k-inflation / C. Armendariz-Picon, T. Damour, V.F. Mukhanov // Physical Letters B. — 1999. — Vol. 458, No. 7. — P. 209–218. DOI: 10.1016/S0370-2693(99)00603-6.
- 10 Armendariz-Picon C. Essentials of k-essence / C. Armendariz-Picon, V.F. Mukhanov, P.J. Steinhardt // Physical Review D. — 2010. — Vol. 63, No. 10. — P. 3510. DOI: 10.1103/PhysRevD.63.103510.
- 11 Armendariz-Picon C. A dynamical solution to the problem of a small cosmological constant and late-time cosmic acceleration / C. Armendariz-Picon, V.F. Mukhanov, P.J. Steinhardt // Physical Review Letters. — 2000. — Vol. 85, No. 21. — P. 4438–4441. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4438.

- 12 Chiba T. Kinetically driven quintessence / T. Chiba, T. Okabe, M. Yamaguchi // Physical. Review D. — 2000. — Vol. 62, No. 2. — P. 3511. DOI: 10.1103/PhysRevD.62.023511.
- 13 Nojiri S. Introduction to Modified Gravity and Gravitational Alternative for Dark Energy / S. Nojiri, S.D. Odintsov // International Journal of Geometric Methods in Modern Physics. — 2007. — Vol. 4, No. 1. — P. 115–145. DOI: 10.1142/S0219887807001928.
- 14 Capozziello S. Eye View of $f(R)$ -Gravity / S. Capozziello, A Bird's // Laurentis M. De and Faraoni V. The Open Astronomy Journal. — 2010. — Vol. 3. — P. 49–72. DOI: 10.2174/1874381101003010049.
- 15 Bamba K. Dark energy cosmology: the equivalent description via different theoretical models and cosmography tests / K. Bamba, S. Capozziello, S. Nojiri, S. Odintsov // Astrophysics and Space Science. — 2012. — Vol. 342. — P. 155–228. DOI: 10.1007/s10509-012-1181-8.
- 16 De Putter R. Kinetic k -essence and Quintessence / R. De Putter, E.V. Linder // Astroparticle. Physics. — 2007. — Vol. 28, No. 2. — P. 263–272. DOI: 10.1016/j.astropartphys.2007.05.011.
- 17 Jamil M. Fractional Action Cosmology with Power Law Weight Function / M. Jamil, M.A. Rashid, D. Momeni, O. Razina, K. Esmakhanova // Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — Vol. 354, No. 012008.
- 18 Kulnazarov I. G-essence with Yukawa Interactions / I. Kulnazarov, K. Yerzhanov, O. Razina, Sh. Myrzakul, P. Tsyba, R. Myrzakulov // The European Physical Journal C. — 2011. — Vol. 71, No. 7. — P. 1698. DOI: 10.1140/epjc/s10052-011-1698-y.
- 19 Myrzakulov Y. G-essence cosmologies with scalar-fermion interactions / Y. Myrzakulov, N. Serikbayev, S. Myrzakul, O. Razina, G. Nugmanova, R. Myrzakulov // European Physical Journal Plus. — 2011. — Vol. 126, No. 9. — P. 85. DOI: 10.1140/epjp/i2011-11085-9.
- 20 Razina O. Einstein-Cartan gravity and G-essence / O. Razina, I. Kulnazarov, K. Yerzhanov, P. Tsyba, R. Myrzakulov // Central European Journal of Physics. — 2012. — Vol. 10, No. 1. — P. 47–50. DOI: 10.2478/s 11534-011-0102-8.
- 21 Moon T. $f(R)$ black holes / T. Moon, Yu.S. Myung, E.J. Son // General Relativity and Gravitation. — 2011. — Vol. 43. — P. 3079. DOI: 10.1007/s10714-011-1225-3.

О.В. Разина, П.Ю. Цыба, Ж.М. Сагидуллаева

$f(R)$ -гравитациясының максвелдік мүшесі және g -эссенциялы үлгісінің дәрежелі шешімі

Мақалада төртөлшемді $F_{\mu\nu}F^{\mu\nu}$ максвелл мүшесі және g -эссенциялы $f(R)$ -гравитация моделі Фридман-Робертсон-Уокердің біртекті, изотропты және жазық Ғаламымен бірге қарастырылды. Әсерге $f(R)$ -гравитация үшін максвелдік мүшені қосу Ғаламның байқалатын үдемелі кеңею мәселесін шешуде жана тәсілдер табуға мүмкіндік береді. g -эссенция, дербес жағдай ретінде, екі маңызды модельді құрайды: k -эссенция және f -эссенция. Осы модель үшін қозғалыс теңдеулер жүйесі табылды. Масштабтық фактор, скалярлық және фермиондық өрістер үшін дәрежелік шешім құрылды. Потенциалдың 4-векторы үшін өрнек алынды. Скалярлық және фермиондық потенциалдар калпына келтірілді. Энергетикалық шарттар алынып зерттелінді. Бұл энергетикалық шарттар зат күйінің анықталған теңдеулерін талап етпегендіктен, энергия және қысымның тығыздығына өте қарапайым, модельден тәуелсіз шектеулер қояды. Қарастырылған модель үшін нөлдік, әлсіз және басым энергетикалық шарттар орындалады, дегенмен және күшті энергетикалық шарттар орындалмайды. Мәні $\lambda > 1$ кезде Ғаламның үдемелі кеңеюіне сәйкес келетін энергия тығыздығы, қысым, күй теңдеуінің параметрі ω , тежелу параметрі q және жұлқыныс параметрі j анықталды.

Кілт сөздер: $f(R)$ -гравитациясы, Эйнштейн-Максвелл гравитациясы, g -эссенция, энергетикалық шарттар, күй теңдеуінің параметрі, тежелу параметрі.

O.V. Razina, P.Yu. Tsyba, Zh.M. Sagidullayeva

Power solution of the $f(R)$ -gravity with Maxwell term and g -essence

In this paper the $f(R)$ model of gravity with a Maxwell term $F_{\mu\nu}F^{\mu\nu}$ and g -essence in four dimensions together with a homogeneous, isotropic and flat Friedman-Robertson-Walker universe is considered. The introduction of the Maxwell term for $f(R)$ gravity allows finding new approaches to solving the problem of the observed accelerated expansion of the Universe. G -essence includes, as a partial case, two important models: k -essence and f -essence. For this model, a system of equations of motion is found. Power solution for the scale factor, scalar and fermion fields was built. An expression for the 4-vector potential is obtained. Scalar and fermion potentials are restored. Energy conditions were investigated and obtained. These conditions impose very simple and independent of the model boundary on the behavior of the energy density and pressure, since they do not require a definite equation of state of matter. For the considered model a zero, weak and dominant energy condition is satisfied and a strong energy condition is not satisfied. The energy density, pressure, parameter of the equation of state ω , the deceleration parameter q and jerk parameter j were found, the value of which corresponds to the accelerated expansion of the universe at $\lambda > 1$.

Keywords: $f(R)$ -gravity, Einstein-Maxwell gravity, g-essence, energy conditions, equation of state, deceleration parameter.

References

- 1 Riess, A.G., & et al. (1998). Supernova Search Team Collaboration, *The Astronomical Journal*, 116(3), 1009–1038, DOI: 10.1086/300499.
- 2 Perlmutter, S., & et al. (1999). Supernova Cosmology Project Collaboration, *The Astrophysical Journal*, 517(2), 565–586, DOI: 10.1086/307221.
- 3 Bennett, C.L., & et al. (2003). First-Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Preliminary Maps and Basic Results, *The Astrophysical Journal. Supplement series*, 148(1), 1–27, DOI:10.1086/377253.
- 4 Spergel, D.N., & et al. (2003). First Year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) Observations: Determination of Cosmological Parameters. *The Astrophysical Journal. Supplement series*, 148(1), 175–194, DOI: 10.1086/377226.
- 5 Netterfield, C.B., & et al. (2002). A measurement by BOOMERANG of multiple peaks in the angular power spectrum of the cosmic microwave background. *The Astrophysical Journal*, 571, 604–614, DOI: 10.1086/340118.
- 6 Bolotin, Yu. L., Erohin, D.A., & Lemec, O.A. (2012). Rasshiriaiushchiasia Vseleennaia: zamedlenie ili uskorenie? [Expanding Universe: deceleration or acceleration?]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in Physical Sciences*, 182(9), 941–986 [in Russian].
- 7 Razina, O.V. (2012). Tochnye resheniia uravnenii dvizheniia nekotorykh modelei teorii strun i hravitatsii so skaliarnymi i fermionnymi poliami [The Exact solutions of equations of motion for some models of string and gravity theories with scalar and fermion fields]. *Doctor's thesis*. [in Russian].
- 8 Elizalde, E., Lidsey, J., Nojiri, Sh., & Odintsov, S. (2003). Born–Infeld quantum condensate as dark energy in the universe. *Physics Letters B*, 574, 1–7, DOI: 10.1016/j.physletb.2003.08.074.
- 9 Armendariz-Picon, C., Damour, T., & Mukhanov, V.F. (1999). k-inflation, *Physical Letters B*, 458(7), 209–218, DOI: 10.1016/S0370-2693(99)00603-6.
- 10 Armendariz-Picon, C., Mukhanov, V.F., & Steinhardt, P.J. (2010). Essentials of k-essence, *Physical Review D*, 63(10), 3510, DOI: 10.1103/PhysRevD.63.103510.
- 11 Armendariz-Picon, C., Mukhanov, V.F., & Steinhardt, P.J. (2000). A dynamical solution to the problem of a small cosmological constant and late-time cosmic acceleration. *Physical Review Letters*, 85(21), 4438–4441, DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.4438.
- 12 Chiba, T., Okabe, T., & Yamaguchi, M. (2000). Kinetically driven quintessence, *Physical Review D*, 62(2), 3511, DOI: 10.1103/PhysRevD.62.023511.
- 13 Nojiri S., & Odintsov, S.D. (2007). Introduction to Modified Gravity and Gravitational Alternative for Dark Energy, *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics*, 4(1), 115–145, DOI: 10.1142/S0219887807001928.
- 14 Capozziello, S. (2010). A Bird's Eye View of $f(R)$ -Gravity, Laurentis M. De and Faraoni V. *The Open Astronomy Journal*, 3, 49–72, DOI: 10.2174/1874381101003010049.
- 15 Bamba, K., Capozziello, S., Nojiri, S., & Odintsov, S. (2012). Dark energy cosmology: the equivalent description via different theoretical models and cosmography tests, *Astrophysics and Space Science*, 342, 155–228, DOI:10.1007/s10509-012-1181-8.
- 16 De Putter, R., & Linder, E.V. (2007). Kinetic k-essence and Quintessence, *Astroparticle Physics*, 28(2), 263–272, DOI: 10.1016/j.astropartphys.2007.05.011.
- 17 Jamil, M., Rashid, M.A., Momeni, D., Razina, O., & Esmakhanova, K. (2012). Fractional Action Cosmology with Power Law Weight Function, *Journal of Physics: Conference Series*. 354, 012008.
- 18 Kulnazarov, I., Yerzhanov, K., Razina, O., Myrzakul, Sh., Tsyba, P., & Myrzakulov, R. (2011). G-essence with Yukawa Interactions, *The European Physical Journal C*, 71(7), 1698, DOI: 10.1140/epjc/s10052-011-1698-y.
- 19 Myrzakulov, Y., Serikbayev, N., Myrzakul, S., Razina, O., Nugmanova, G., & Myrzakulov, R. (2011). G-essence cosmologies with scalar-fermion interactions, *European Physical Journal Plus*, 126(9), 85, DOI:10.1140/epjp/i2011-11085-9.
- 20 Razina, O., Kulnazarov, I., Yerzhanov, K., Tsyba, P., & Myrzakulov, R. (2012). Einstein-Cartan gravity and G-essence, *Central European Journal of Physics*, 10(1), 47–50, DOI: 10.2478/s11534-011-0102-8.
- 21 Moon, T., Myung, Yu.S., & Son, E.J. (2011). $f(R)$ black holes, *General Relativity and Gravitation*, 43, 3079, DOI.org/10.1007/s10714-011-1225-3.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ
INFORMATION ABOUT AUTHORS

- Aikeyeva, A.A.** — Candidate of technical sciences, Associate professor, Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.
- Aimukhanov, A.K.** — PhD, Associate professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Aitpayeva, Z.K.** — PhD, Assistant professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Akhatova, Zh.Zh.** — Lecturer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Ayaganov, A.K.** — Master student, Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.
- Bulkairova, G.A.** — Senior lecturer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Dosanova, A.** — Graduate student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Guchenko, S.A.** — Junior scientist, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Ibrayev, N.Kh.** — Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Isataev, M.S.** — Docent, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Ishmuratova, M.Yu.** — Candidate of biological sciences, Associate Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Kambarova, Zh.T.** — PhD, Docent, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Karabekova, D.Zh.** — PhD, Docent, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Karitskaya, S.G.** — Candidate of physical and mathematical sciences, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia.
- Khassenov, A.K.** — PhD, Docent, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Koval, N.N.** — Doctor of technical sciences, Professor, Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia.
- Krygina, O.V.** — Candidate of technical sciences, Docent, Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Russia.
- Kulzhanbekov, A.T.** — Graduate student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Laurinas, V.Ch.** — Docent, Candidate of physical and mathematical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Mukametkali, T.M.** — Master student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Nurmakhanova, A.K.** — PhD student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Nussupbekov, B.R.** — Candidate of technical sciences, Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.

-
- Omarov, N.N.** — PhD student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Fengyun, Ma** — PhD, Xinjiang Universiti, Urumqi, China.
- Razina, O.V.** — PhD, docent, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.
- Riad Taha, Al-Kasasbeh** — PhD, Professor, Professor, Al-Balqa Applied University, Amman, Jordan.
- Sagidullayeva, Zh.M.** — Senior lecturer, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.
- Satybaldin, A.Zh.** — PhD, Assistant professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Saulebekov, A.O.** — Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Kazakhstan branch of M.V. Lomonosov Moscow State University, Nur-Sultan, Kazakhstan.
- Seidulla, Zh.K.** — Senior lecturer, Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan.
- Seliverstova, E.V.** — PhD, Senior lecturer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Stoev, M.** — Associate Professor, PhD, Doctor engineering, South-West University «Neofit Rilski», Blagoevgrad, Bulgaria.
- Temirbayeva, D.A.** — Engineer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Tleukenova, S.U.** — Candidate of biological sciences, Docent, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Tolen, Zh.** — Graduate student, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Toleuov, G.** — Docent, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
- Trubitsyn, A.A.** — Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, Ryazan State Radio Engineering University, Russia.
- Tsyba, P.Yu.** — PhD, Docent, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan.
- Yerzhanov, A.R.** — Master student, Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.
- Yurov, V.M.** — Docent, Candidate of physical and mathematical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Zavatskaya, O.N.** — Engineer, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Zavgorodniy, A.V.** — PhD student, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Zeinidenov, A.K.** — PhD, Associate Professor, Ye.A. Buketov Karaganda State University, Kazakhstan.
- Zhautikov, B.A.** — Doctor of Technical Sciences, Professor, Rector, Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan.